

УДК 535.24 + 546.18

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН Армянской ССР В. М. Тараян,
 Ф. В. Мирзоян, З. А. Карапетян

К фотометрическому определению фосфора, мышьяка и
 кремния основными красителями

(Представлено 12/VII 1976)

Гетерополисоединениями называют обширную группу многоосновных кислот и их солей с комплексными анионами сложного состава и строения. Известны многочисленные методы применения этих соединений для целей фотометрического определения фосфора, мышьяка, кремния, германия, галлия, церия, теллура и др. элементов (^{1,2}). Однако эти определения не отличаются высокой чувствительностью и несколько ограничены в своей избирательности.

Применение основных красителей в сочетании с экстракцией позволяет извлекать желтые формы гетерополикислот (ГПК) и резко повысить чувствительность определения.

Соединения, образованные анионами ГПК с катионами основных красителей (ОК), обладают высокими значениями молярного коэффициента погашения, так как в них на одну молекулу многоосновной ГПК приходится несколько молекул красителя (³⁻¹⁴). Тем не менее, чувствительность определения отдельных элементов в виде рассматриваемых соединений, значительно ниже ($E = 0,6 \cdot 10^5$ (⁵)— $3,2 \cdot 10^5$ (⁴)), чем это можно было бы ожидать на основании их классической общей формулы (¹⁵).

Сопоставление результатов исследований состава этих соединений указывает на образование соответствующих кислых солей, содержащих в молекуле два, три или четыре катиона красителя, т. е. «эффективная основность» соответствующих ГПК заметно ниже теоретически ожидаемой. По-видимому, получение средних солей должно находиться в зависимости от концентрации реагирующих компонентов. Литературные данные, описывающие условия и возможности образования разнозамещенных кислых солей ГПК, отсутствуют. Поэтому была поставлена задача детальным изучением взаимодействия анионов различных ГПК с основными красителями, в широком интервале кислотности установить зависимость числа катионов красителя в образующихся ГПК от кон-

центрации реагирующих компонентов. Это позволит уточнить оптимальные условия определения соответствующего элемента, т. е. обеспечить максимально возможную чувствительность и быть может некоторую избирательность определения.

В работах, посвященных изучению взаимодействия ГПК с ОК, образующиеся соединения ГПК-ОК отделяли от простых солей ОК, в основном, экстракцией (4, 5, 8-12) и флотацией (7, 14). Последний вариант обеспечивает сравнительно высокую чувствительность (7), но трудоемок и требует отмывки избытка красителя, что осуществляется растворами кислот довольно высоких концентраций. При этом, по-видимому, удаляется не только простая соль ОК, но и в какой-то мере разлагается и сам ионный ассоциат ГПК-ОК. В этой связи, для получения и отделения соединений ГПК-ОК нами была применена специально разработанная методика.

К 1 мл раствора, находящегося в конической центрифужной пробирке и содержащего определенные количества исследуемого иона, добавляли рассчитанные количества азотной кислоты, молибдат-иона и доводили объем до 3 мл водой. Хорошо перемешав раствор, добавляли необходимое количество реагента-красителя и доводили объем до 10 мл дистиллированной водой. Образующийся осадок отделяли центрифугированием (3000 об./мин). Раствор использовали для определения равновесного значения pH. Осадок в пробирке промывали 5 мл $2,4 \cdot 10^{-3}$ М раствора молибдата натрия и после отделения центрифугированием растворяли в 10 мл ацетона. О количестве образующегося ГПК-ОК соединения, судили по оптической плотности (ОП) полученного ацетонового раствора. Параллельно проводили холостой опыт. Ничтожные значения ОП последнего свидетельствовали о том, что в избранных условиях соль ОК с молибдат-ионом практически не образуется.

В качестве исследуемых, были использованы системы:

1) Фосформолибденовая кислота (ФМК)—основной краситель кристаллический фиолетовый (КФ).

2) ФМК—основной краситель метиловый зеленый* (МЗ)

3) Мышьяковомолибденовая кислота (ММК)—КФ.

4) Кремнемолибденовая кислота (КМК)—МЗ.

Влияние кислотности на ОП ацетоновых растворов соответствующего ГПК-ОК соединения изучали при различных исходных концентрациях молибдат-иона. Результирующие данные для системы ФМК-КФ представлены на рис. 1. Согласно этим данным, определение фосфат-иона возможно в довольно широком интервале кислотности, если одновременно регулировать концентрацию молибдат-иона. Аналогичные результаты получены при исследовании систем: ФМК-МЗ и ММК-КФ. Избирательность определения фосфат-иона в присутствии арсената обеспечивается при pH 0,2 и $7,2 \cdot 10^{-3}$ М концентрации молибдат-иона (рис. 2).

В системе КМК-МЗ, область оптимальной кислотности с увеличением концентрации молибдат-иона практически не расширяется и рост ОП ацетоновых растворов наблюдается в области pH 1,2—4,0. образо-

* Препарат фирмы Reanal, Colour Index № 42590.

вавшееся КМК-МЗ соединение в отличие от соединений ФМК-ОК и ММК-ОК, устойчиво и при дальнейшем повышении кислотности до 10—12 и HNO_3 не разрушается (рис. 3). Это создает возможность избирательного определения силикат-иона в присутствии арсенат- и фосфат-ионов.

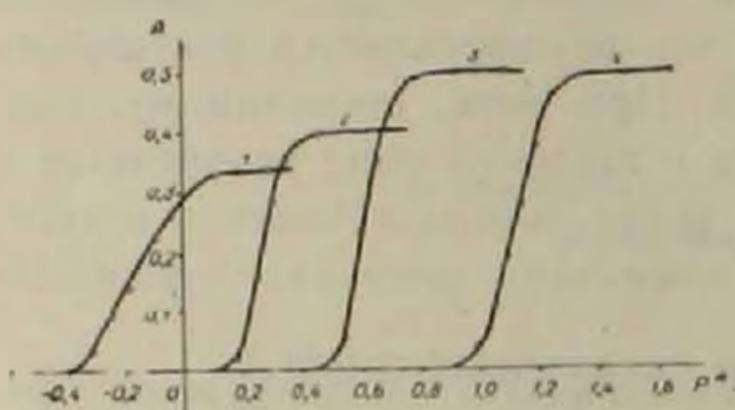


Рис. 1. Зависимость ОП ацетоновых растворов соединения ФМК-КФ от кислотности при различных исходных концентрациях молибдата натрия

$[\text{PO}_4^{3-}] = 1,0 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; $[\text{КФ}] = 2,4 \cdot 10^{-4}$ М; $v = 0,1$ см, $[\text{MoO}_4^{2-}] \cdot 10^3$, г-ион/л.
1—18; 2—4,8; 3—2,4; 4—0,6

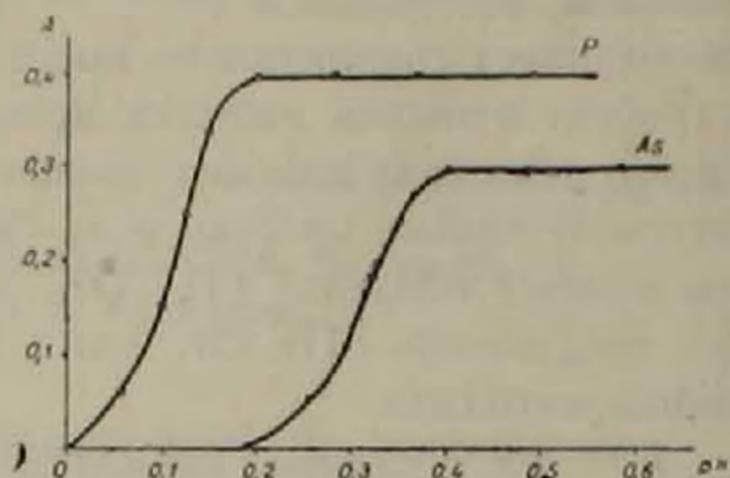


Рис. 2. Зависимость ОП ацетоновых растворов соединений ФМК-КФ и ММК-КФ от кислотности

$[\text{AsO}_4^{3-}] = [\text{PO}_4^{3-}] = 1,0 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л;
 $[\text{MoO}_4^{2-}] = 7,2 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л $[\text{КФ}] = 2,4 \cdot 10^{-4}$ М; $v = 0,1$ см

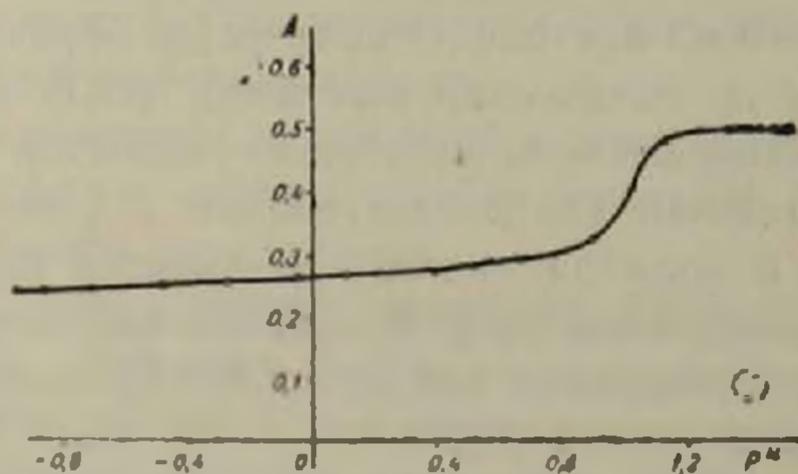


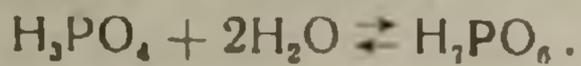
Рис. 3. Зависимость ОП ацетоновых растворов соединения КМК-МЗ от кислотности

$[\text{SiO}_3^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; $[\text{MoO}_4^{2-}] = 2,4 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л; $[\text{МЗ}] = 5,1 \cdot 10^{-4}$ М; $v = 0,1$ см

Во всех исследованных системах четко отмечается следующая интересная зависимость: ОП ацетоновых растворов соединений ГПК-ОК повышается с разбавлением исходного раствора исследуемого аниона.

Одновременно подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается в интервале концентрации $1,0 \cdot 10^{-7} - 3,0 \cdot 10^{-6}$ М. Молярные коэффициенты погашения исследуемых соединений довольно высоки: $9,3 \cdot 10^5$ (ФМК-МЗ), $7,3 \cdot 10^5$ (ФМК-КФ и ММК-КФ). Молярные коэффициенты погашения ацетоновых растворов реагентов-красителей МЗ и КФ равны соответственно $1,24 \cdot 10^5$ и $1,05 \cdot 10^5$. Это позволило рассчитать соотношение катиона красителя к аниону образующейся ГПК, т. е. зарядность последнего. Это соотношение равно 7:1, что

пользуясь в качестве примера ФМК, можно объяснить изменением основности фосфорной кислоты при разбавлении. При последовательном разбавлении раствора фосфата, но с сохранением прочих равных условий (кислотности, концентрации молибдата и красителя), следует учесть наличие следующего равновесия:



В результате смещения этого равновесия вправо, в случае разбавленных растворов создаются условия для образования более гидратированной H_7PO_6 . Последняя, участвуя в образовании соответствующей ГПК, обуславливает заряд гетерополи-аниона, равный—7. Образующийся гетерополи-анион, стехиометрически реагируя с катионом ОК, способствует значительному повышению чувствительности определения.

Таким образом, «Эффективная основность» определяется степенью гидратации фосфат-иона и вследствие этого, повышается с разбавлением раствора ортофосфата. Аналогично ведут себя арсенат- и силикат-ионы.

Ереванский государственный университет
ИОНХ Академии наук Армянской ССР

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ քղրակից-անդամ Վ. Մ. ՔԱՌԱՅԱՆ, Ե. Վ. ՄԻՐՉՈՅԱՆ, Զ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ:

Հիմնային ներկանյութերով ֆոսֆորի, արսենի և սիլիցիումի ֆոտոմետրիկ որոշման մասին

Ուսումնասիրված է տրիֆենիլմեթանային շարքի հիմնային ներկանյութեր (ՀՆ) մեթիլ կանաչի (ՄԿ) և բյուրեղային մանիշակագույնի (ԲՄ) փոխազդեցությունը ֆոսֆորամոլիբդենական, սիլիկամոլիբդենական և արսենամոլիբդենական հետերոսուլիֆթունների (ՀՊԹ) հետ:

Առաջարկված է առաջացած ՀՊԹ-ՀՆ միացությունների բաժանման մեթոդիկա:

Հաստատված է առաջացած ՀՊԹ-ՀՆ միացությունների ելքերի կախվածությունը լուծույթի թթվության, ֆոսֆատ (սիլիկատ, արսենատ), մոլիբդատ իոնների և ռեագենտ ներկանյութերի կոնցենտրացիա փոխկապակցված ֆակտորներից:

Առաջացած ՀՊԹ-ՀՆ միացությունների մարման մոլյար գործակիցները բավականին բարձր են՝ $7 \cdot 10^5$ (ՀՊԹ-ԲՄ) և $9 \cdot 10^5$ (ՀՊԹ-ՄԿ):

Առաջարկված են ուսումնասիրվող անիոնների ընտրողական որոշման օպտիմալ պայմաններ բարձր զգայնությամբ:

ЛИТЕРАТУРА — ТРИЦЦЕНТРИОНЪ

- ¹ З. Марченко, Фотометрическое определение элементов, М., изд. «Мир», 1971.
- ² Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш, Комплексные соединения в аналитической химии «Мир», М., 1975. ³ Ю. Ф. Шкаравский, Е. М. Ивашкович, Укр хим. ж., т. 35, вып. 9, 961 (1969). ⁴ А. К. Бабко, Е. М. Ивашкович, ЖАХ, т. 27, 120 (1972). ⁵ Л. И. Ганаго, И. А. Простак, ЖАХ, т. 26, 104 (1971). ⁶ Т. В. Клейнерман, Л. П. Цыгинок, РЖХим, 1213, 103 (1974) Дев. ⁷ A. Galkowska, L. Psgomichki, Talanta, 20, 749 (1973).
- ⁸ А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский, А. М. Ивашкович, Укр хим ж., т. 33, 951 (1967).
- ⁹ И. П. Алимарин, Ф. П. Судаков, В. И. Клитина, Успехи химии, т. 34, вып. 8, 1979 (1965). ¹⁰ А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский, Е. М. Ивашкович, ЖАХ, т. 26, 854 (1971).
- ¹¹ А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский, А. Галковска, РЖХим, 17Г122 (1967). ¹² А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский, В. И. Кулик, ЖАХ, т. 21, 196 (1966). ¹³ В. П. Живописцев, В. А. Истомина, ЖАХ, т. 25, 1166 (1970). ¹⁴ А. К. Бабко, З. И. Чалая, В. Ф. Микитченко, Зав. лаб., т. 32, 270 (1966). ¹⁵ Е. А. Никитина, Гетерополиконденсация, Госхимиздат, М., 1962.