

УДК 543.42.062

В.П. Коляда, доцент, к.х.н.

Т.Г. Василенко, доцент, к.х.н.

Т.В. Дришлюк, доцент, к.т.н.

Н.В. Беренда, доцент, к.т.н.

ЗАСТОСУВАННЯ ХЛОРИДУ ТИТАНУ ПІД ЧАС ВИЗНАЧЕННЯ МИШ'ЯКУ У ВИГЛЯДІ МОЛІБДОАРСЕНАТУ

Запорізька державна інженерна академія

Определены условия восстановления молибдоарсената хлоридом титана (III) в сернокислой среде. Получена диаграмма устойчивости молибдоарсената в зависимости от соотношения концентраций «кислота-молибдат». Предложен фотометрический метод определения мышьяка с использованием хлорида титана в качестве восстановителя.

Ключевые слова: молибдоарсенат, восстановление, хлорид титана, диаграмма устойчивости, определение мышьяка

Визначено умови відновлення молибдоарсенату хлоридом титану (III) в сірчанокислому середовищі. Одержано діаграму стійкості молибдоарсенату залежно від співвідношення концентрацій «кислота-молибдат». Запропоновано фотометричний метод визначення миш'яку з використанням хлориду титану як відновника.

Ключові слова: молибдоарсенат, відновлення, хлорид титану, діаграма стійкості, визначення миш'яку

There are determined conditions for recovery of arsenate molybdenum by chloride of titanium (III) in the sulfuric environment. It is obtained the diagram of stability arsenate molybdenum at depending from correlation of the concentrations «acid-molybdate». The photometric method for determination of arsenic with use chloride of titanium as reducing agent is proposed.

Key words: arsenate molybdenum, recovery, chloride of titanium, stability diagram, determination of arsenic

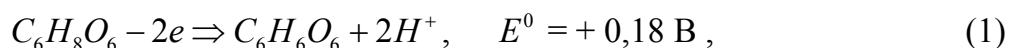
Вступ. Гетерополикомплекси (ГПК) є дуже складними у теоретичному відношенні представниками координаційних сполук, їх вивчення має як науковий, так і практичний інтерес. ГПК застосовують для визначення таких елементів, як кремній, германій, фосфор і миш'як. Миш'як, наприклад, будучи шкідливою домішкою, є присутнім у матеріалах металургійної, напівпровідникової та ряду інших галузей промисловості, що лімітують його вміст до $10^{-5} \dots 10^{-8} \%$, що потребує застосування особливо чутливих методів визначення малих концентрацій зазначеного елемента. Проте таких методів мало, окрім того, визначенню миш'яку заважає його найближчий аналог фосфор. Відомо, що в цілях аналізу використовують чутливу реакцію відновлення молибдокомплексів миш'яку та фосфору різними відновниками. Реакції відбуваються в однакових умовах, тому комплекси необхідно розділяти. Таке завдання вирішується завдяки застосуванню нетрадиційного для ГПК відновника - хлориду титану (III). Його застосування засноване на вибірковій спроможності молибдоарсенату відновлюватися хлоридом титану на холоді, тоді як молибдофосфат, який заважає визначенню в таких умовах, не відновлюється зовсім. Хлорид титану як відновник для визначення миш'яку раніше не застосовували.

Сучасний стан питання. Визначення миш'яку, як показано у ряді робіт [1-6], виконують за допомогою високочутливої реакції відновлення молібдоарсенату аскорбіновою кислотою. Відновлення відбувається під час нагрівання розчинів у сірчано-кислому середовищі та супроводжується утворенням синього продукту, так званою «гетерополісини» (ГПС). Забарвлення комплексу розвивається за часом, досягаючи максимального поглинання світла у видимій області спектру при довжинах хвиль ~ 830 нм. Характерно, що разом з молібдоарсенатом, в тих же умовах, проходить відновлення і присутнього у розчині молібдофосфату, який чинить заважаючий вплив визначення миш'яку. Тому комплекси необхідно розділяти.

Авторами роботи [7] досліджено відновлення молібдофосфату нетрадиційним відновником - хлоридом титану (III). У роботі описано умови відновлення комплексу та показано, що реакція відбувається під час нагрівання розчинів з утворенням ГПС, яка поглинає світло у видимій області спектру. Окрім того, з метою з'ясування стійкості молібдофосфату до дії на нього відновника – хлориду титану, виконано дослідження взаємного впливу концентрацій сірчаної кислоти та молібдату на відновлення. На підставі дослідних даних одержано універсальну діаграму, на якій виявлено область кількісного відновлення тільки молібдофосфату. Це область співвідношення концентрацій «кислота-молібдат», у межах якої не відбувається відновлення надлишкового молібдату. Такі дослідження для відновлення молібдоарсенату раніше не виконували. Тому вивчення взаємодії хлориду титану з молібдоарсенатом є актуальним завданням для аналізу.

Постановка завдання. Завданням дослідження є відновлення молібдоарсенату хлоридом титану (III); вивчення спільного впливу концентрацій сірчаної кислоти та молібдату на відновлення й одержання діаграми стійкості; застосування реакції відновлення молібдоарсенату хлоридом титану (III) для визначення миш'яку.

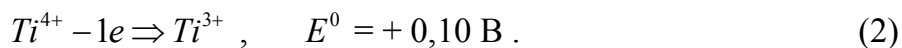
Основна частина досліджень. Відомо, що для одержання відновлених ГПК молібдену традиційним відновником є аскорбінова кислота. Будучи «м'яким» відновником (стандартний окислювальний потенціал системи $E^0 = +0,18$ В), зазначена кислота відновлює лігандну сферу гетерополіаніону без його руйнування. Проте окислення аскорбінової кислоти проходить з утворенням катіонів водню за схемою:



де $\tilde{N}_6H_8O_6$ – аскорбінова кислота, відновлена форма; $\tilde{N}_6H_6O_6$ – дегідроаскорбінова кислота, окислювальна форма.

Реальний окислювальний потенціал пари $C_6H_6O_6/C_6H_8O_6$ залежить від рН середовища. Так, в інтервалі рН від 0,7 до 1,0, який відповідає умовам стійкості молібдоарсенату, потенціал аскорбінової кислоти змінюється від -0,120 В до +0,326 В. Така залежність окислювального потенціалу від рН робить небажаним застосування аскорбінової кислоти під час вивчення, наприклад, взаємного впливу концентрацій сірчаної кислоти та молібдату на відновлення молібденоарсенату, оскільки співвідношення їх концентрацій змінюються у широких межах.

Такого недоліку позбавлений хлорид титану (III). Реакція окислення титану відбувається за схемою:



Реальний потенціал пари Ti^{4+}/Ti^{3+} , як видно з реакції (2), не залежить від рН середовища, та для діапазона рН, який є характерним для стійкості молібдоарсенату,

окислювальний потенціал набуває значення, що чисельно дорівнює стандартному $A^0 = + 0,10$ В. Окрім того, нами виявлено унікальну спроможність хлориду титану вибірково відновлювати молібдоарсенат, причому, реакція відбувається за кімнатної температури. Присутність молібдофосфату не заважає визначенню молібдоарсенату, оскільки молібдофосфат відновлюється хлоридом титану тільки під час нагрівання розчинів. Тому хлорид титану (III) є цікавим реагентом для визначення стійкості молібдоарсенату під час його відновлення.

Попередніми експериментами встановлено, що концентрація розчину хлориду титану (III) протягом декількох годин змінюється незначно, тому розчин відновника застосовували без додаткових обережностей. Вивчення впливу концентрації відновника показало, що за постійної концентрації інших компонентів оптична щільність відновлених розчинів залишається незмінною в інтервалі концентрацій хлориду титану від $3,2$ до $12,8 \cdot 10^{-3}$ М. На відміну від молібденофосфату, відновлення молібдоарсенату відбувається за кімнатної температури з утворенням характерного синього продукту реакції – ГПС. Забарвлення комплексу розвивається за часом, досягаючи максимального значення через 20 хвилин після змішування компонентів. Оптичну щільність розчинів фіксували за допомогою фотоколориметра ФЕК-56 та спектрофотометра СФ-4А.

Спектр поглинання відновленого молібдоарсенату подано на рис. 1.

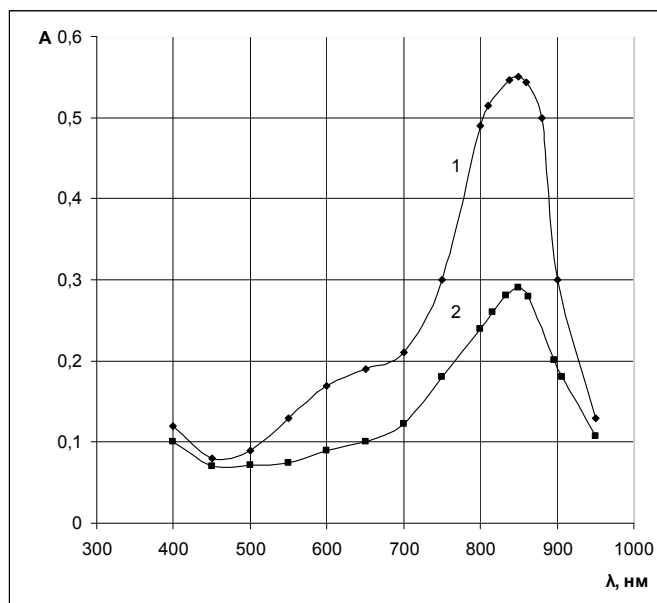


Рисунок 1 – Спектр поглинання молібдоарсенату, відновленого хлоридом титану (III)
 $CM(H_2SO_4)$: 1 - $0,80$ М; 2 - $1,40$ М; СФ-4А; $l = 1$ см

На рис. 1 (крива 1) показано спектр поглинання молібдоарсенату, відновленого хлоридом титану (III), для концентрацій арсенату та молібдату ($2 \cdot 10^{-4}$ М і $2,4 \cdot 10^{-3}$ М відповідно), що відповідають утворенню насиченого ГПК 12-го ряду, та концентрації хлориду титану (III) – $6,2 \cdot 10^{-3}$ М і сірчаної кислоти – $0,8$ М. Видно, що відновлений комплекс має виражений максимум за довжини хвилі ~ 840 нм, що вказує на індивідуальність одержаної сполуки й, одночасно, високу чутливість реакції, молярний коефіцієнт поглинання якої складає $\epsilon_{\text{макс}} = 2800$. З рис. 1 також видно, що поглинання розчинів значно залежить від кислотності середовища, із її збільшенням інтенсивність поглинання зменшується, а максимум – згладжується. Проте, як виявилось, концент-

рації кислоти та молібдату впливають на відновлення не нарізно, а спільно. Для доказу цього явища вивчено вплив концентрації сірчаної кислоти на декілька різних концентрацій молібдату (за постійної концентрації арсенату та хлориду титану $8 \cdot 10^{-5}$ М і $5 \cdot 10^{-3}$ М відповідно). Завдяки дослідженню вдалося встановити, що загальний інтервал кислотності для кожної такої концентрації молібдату можна розділити на чотири характерні ділянки, а на підставі одержаних закономірностей побудувати діаграму стійкості. Діаграму стійкості молібдоарсенату, відновленого хлоридом титану (III), наведено на рис. 2.

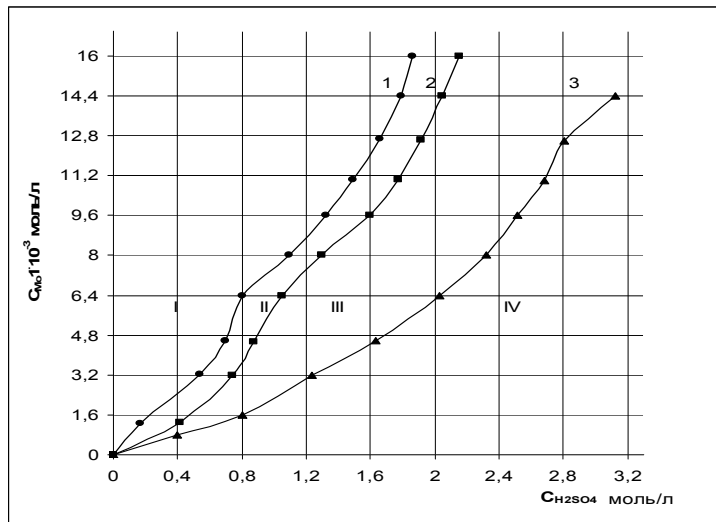


Рисунок 2 – Діаграма стійкості молібдоарсенату
 $C_M(AsO_4^{3-}) = 8 \cdot 10^{-5}$ М; $C_M(Ti^{3+}) = 5 \cdot 10^{-3}$ М; ФЕЖ - 56; $\lambda = 597$ нм; $l = 0,5$ см

Криві діаграми (рис. 2) побудовані за точками, що відповідають спільним концентраціям молібдату та кислоти і визначають співвідношення концентрацій за яких:

- у розчинах припиняється відновлення надлишкового молібдату та відбувається повне відновлення молібдоарсенату (рис. 2, крива 1);
- відповідає співвідношенню концентрацій молібдату та кислоти за яких відновлення молібдоарсенату перестає бути повним (рис. 2, крива 2);
- відповідає точкам, за яких молібдоарсенат зовсім перестає відновлюватися (рис. 2, крива 3).

На діаграмі позначено чотири області. У області I арсенат повністю перетворюється на відновлений комплекс, проте, разом з молібдоарсенатом, відновлюється і надлишковий молібдат. Ця зона незручна для роботи, оскільки розчини сильно поглинають світло та в них іноді виділяються осади. У області II весь арсенат перетворюється на молібдоарсенат, який кількісно відновлюється до синього продукту, а надлишковий молібдат не відновлюється зовсім. Ця зона найбільш зручна для роботи під час аналізу. У області III тільки частина арсенату перетворюється на відновлений молібдоарсенат і тому для аналітичних цілей вона не придатна, а область IV взагалі не має практичного інтересу.

Дослідним і розрахунковим шляхом показано, що в зоні найбільшої стійкості молібдоарсенату зберігається лінійна залежність оптичної щільності розчинів від концентрації арсенату, а обчислений коефіцієнт кореляції R є близьким до одиниці ($R = 0,9998$). Тому для аналізу, із застосуванням зони II, розроблено методику фотометричного визначення миш'яку в металевому нікелі (стандартний зразок 1726).

Вміст миш'яку в стандартному зразку визначали за рівнянням калібрувального графіка, розрахованим з використанням методу найменших квадратів, яке має вигляд:

$$\tilde{N}_{As} = 81,43 A , \quad (3)$$

де A – оптична щільність розчинів; \tilde{N}_{As} – концентрація арсенату, мкг.

Знайдено довірчий інтервал для визначення концентрації миш'яку: $14,87 \pm 0,26$ мкг, який відповідає точності визначення миш'яку 1,74 % і свідчить про можливість застосування хлориду титану (III), як відновника, для визначення миш'яку у вигляді відновленого молібдоарсенату.

Висновки.

1. Визначено оптимальні умови відновлення молібдоарсенату хлоридом титану (III) за кімнатної температури.

2. Встановлено закономірність спільного впливу концентрацій сірчаної кислоти та молібдату на відновлення.

3. Одержано діаграму стійкості молібдоарсенату, відновленого хлоридом титану (III) та знайдена область концентрацій, що є придатною для аналізу.

4. Розроблено й апробовано на стандартному зразку методика визначення миш'яку в нікелі з точністю 1,74 %.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Никитина, Е. А.* Гетерополисоєдинення. [Текст] / Е. А. Никитина. – М. : ГНТИХЛ, 1962. – 422 с. – Библиография в конце каждого раздела.
2. *Стаценко, В. П.* Исследование некоторых гетерополисоєдинений мышьяка (V) с молибденом (VI) и вольфрамом (VI) [Текст] : автореф. дис. канд. хим. наук: 13.06.72 / В. П. Стаценко [Днепропетровский государственный университет]. – Днепропетровск, 1972. – 18 с.
3. Модифицирование аналитических реакций с использованием гетерополикомплексов [Текст] / А. Б. Вишникин, Т. Г. Кривокобыльская, Аль-Швейят и др. // Тез. докл. Всерос. конфер. «Актуальные проблемы аналитической химии». – Москва, 2002. – Т. 2. – С. 24-25.
4. *Старова, Т. В.* Концентрування та визначення малих вмістів Арсену (V) та Фосфору (V) з використанням їх гетерополікомплексів [Текст] / Т. В. Старова, Л. П. Циганок // Сесія Наукової ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія» : тези доп. – Харків, НАНУ, 2007. – С. 33.
5. *Старова, Т. В.* Спектрофотометричне та сорбційно-спектроскопічне визначення арсену (V) та фосфору (V) з використанням гетерополіаніонів [Текст] : автореф. дис. канд. хим. наук : 17.10.2008 / Т. В. Старова [Український державний хіміко-технологічний університет]. – Днепропетровск, 2008. – 20 с.
6. *Селіванова, Т. В.* Іонні асоціати гетерополімолибдатів як аналітичні форми визначення селіцію та германію в різних об'єктах [Текст] : автореф. дис. канд. хим. наук : 01.03.2013 / Т. В. Селіванова [Український державний хіміко-технологічний університет]. – Днепропетровск, 2013. – 20 с.
7. *Судаков, Ф. П.* О восстановлении молибдофосфата хлоридом титана (III) / Ф. П. Судаков, Н. Ф. Галанкина, М. И. Хамракулова // Журнал аналитической химии. – 1970. – Т. 25, № 3. – С. 548 -554.

Стаття надійшла до редакції 28.12.2013 р.
Рецензент, проф. Г.О. Колобов

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>