

**Диазосоединения как реагенты для отделения и
определения молибдена и висмута
УДК 544.6:541.13:546.6:546.8.**

Калонов Рустам Мамадиерович преподаватель кафедры
Методика преподавания химии Джизакского государственного
педагогического института им Абдулла Кадирий. Узбекистан.

Бакахонов Анвар Акобирович докторант кафедры
Методика преподавания химии Джизакского государственного
педагогического института им Абдулла Кадирий. Узбекистан.

Яхшиева Зухра Зиятовна доктор хим. наук, профессор кафедры
Методика преподавания химии Джизакского государственного
педагогического института им Абдулла Кадирий. Узбекистан.

В работе приведены результаты электродных процессов и показаны аспекты применимости фенилгидразона при амперометрическом определении молибдена и висмута. Оптимизированы условия амперометрического титрования молибдена и висмута раствором фенилгидразона с двумя платиновыми индикаторными электродами в различных по кислотно-основным свойствам средах по току анодного окисления реагента и катодного восстановления ионов молибдена и висмута. Расширен диапазон определения микроконцентраций ионов висмута и молибдена в сточных водах. Улучшены чувствительность и селективность определяемых содержаний, а также увеличены области использования метода амперометрического титрования молибдена и висмута с целью последующего их применения при контроле составов сточных вод.

Ключевые слова: молибден, висмут, фенилгидразон, амперометрическое титрование, электроокисление, селективность, органический реагент, избирательность, экспрессность.

Органические производные диазосоединений находят широкое применение в качестве аналитических реагентов. Реакции этих соединений с металлами отличаются высокой чувствительностью и избирательностью.

На сегодняшний день в литературе приводится большое количество работ, посвященных изучению аналитических свойств производных

диазосоединений; благодаря этим исследованиям значительно расширились возможности решений самых разных, сложных вопросов анализа молибдена и висмута.

Особый интерес для аналитической химии представляют производные диазосоединений с ненасыщенными радикалами, в том числе фенилгидразон. Перспективность исследования фенилгидразона, как органического реагента, обусловлена его ценными аналитическими свойствами, которые в ряде случаев превосходят свойства других соединений этого класса. Изучив фенилгидразон в качестве реагента на молибден и висмут, получены результаты отличающиеся прочностью образуемых комплексов с металлами и контрастность реакций, что приводит к повышению чувствительности и специфичности. С этой точки зрения, дальнейшее исследование аналитических свойств фенилгидразона является весьма актуальным и перспективным.

Цель и задача исследования. В настоящее время для определения молибдена и висмута предложено большое количество реагентов, однако, за небольшим исключением, специфичность их невысока. Природные и технические материалы по содержанию и сочетанию элементов настолько разнообразны, что при анализе этих объектов встречается целый ряд сложных задач, решение которых существующими методами затруднено. Поэтому целесообразно развитие исследований, направленных на разработку методов анализа, отличающихся от существующих большей универсальностью.

Целью нашей работы явилось исследование новых аналитических возможностей ЦФГА в качестве реагента для осаждения и отделения вольфрама, молибдена, ванадия и олова.

Судя по рациональному ассортименту органических реагентов на вольфрам, молибден и ванадий, составленному Всесоюзным научно-исследовательским

институтом химических реактивов и особо чистых химических веществ (ИРЕА)

1-3 из большого количества предложенных осадителей практическое применение находят лишь ограниченное число отдельных реагентов. Что касается олова, ни один из органических осадителей из-за недостаточной селективности пока не рекомендован для включения в рациональный ассортимент органических реагентов на олово 4

По нашим наблюдениям, границы кислотности, при которых происходит осаждение отдельных металлов N-циннамилфенилгидроксиламином, достаточно далеки друг от друга, что открывало перспективу разделения ряда металлов путем осаждения их ЦФГА из растворов с различной кислотностью: некоторые элементы, в том числе вольфрам, молибден, ванадий и олово, осаждаются ЦФГА из кислых растворов, а такие элементы, как хром, алюминий, марганец, никель, кобальт и другие, осаждаются при величине рН ⁶⁻⁷. Учитывая сказанное выше, мы поставили перед собой задачу - исследовать ЦФГА в качестве гравиметрического реагента на вольфрам, молибден, ванадий и олово: изучить оптимальные условия осаждения, влияние различных факторов на количественное осаждение, возможность отделения их от других элементов, установить состав и строение образуемых соединений ЦФГА с указанными металлами.

Научная новизна. Вопрос осаждения вольфрама, молибдена, ванадия и олова ЦФГА с целью их отделения и гравиметрического определения ещё никем не изучался и мы провели исследования в этом направлении.

В молекуле ЦФГА по сравнению с молекулой наиболее изученного и примененного производного гидроксиламина - бензоилфенилгидроксиламина, увеличена цепь сопряженных связей, что вызывает ослабление взаимодействия 5Г-системы бензольных колец с группами =C — O и — K

~OH • Увеличивается электронная плотность на атоме кислорода карбонильной группы, несколько уменьшается прочность двойной связи. Изменение электронной плотности происходит также и в группе — OH ' уменьшается электронная плотность на атоме кислорода и увеличивается порядок связи между атомом азота и гидроксильной группой. Каким образом сказываются указанные особенности строения на химико-аналитических свойствах ЩГА -показано нашим исследованием.

На основании проведенной работы нами разработаны новые методы осаждения, отделения и гравиметрического определения вышеуказанных элементов, в частности:

- 1) метод отделения вольфрама от железа(II), алюминия, хрома(III), марганца, никеля, кобальта, цинка, бериллия, урана(U1), иттрия, РЗЭ, скандия, галлия, меди(II), висмута, свинца, кадмия, ртути(II), мышьяка (III);
- 2) метод отделения молибдена от железа(II), алюминия, хрома(III), марганца, никеля, кобальта, цинка, бериллия, урана(U1), иттрия, РЗЭ, скандия, индия, галлия, меди(II), висмута, свинца, кадмия, ртути(II), мышьяка(III);
- 3) метод отделения ванадия от хрома(III), марганца, никеля, кобальта, цинка, бериллия, урана(U1), иттрия, РЗЭ, свинца, кадмия, ртути(II);
- 4) метод отделения олова от железа(II), алюминия, хрома(III), марганца, никеля, кобальта, цинка, бериллия, урана(UT), иттрия, РЗЭ, скандия, меди(II), висмута, свинца, кадмия, сурьмы(III), ртути(II), мышьяка (III).

Гравиметрическое определение вольфрама, молибдена, ванадия и олова можно проводить в присутствии указанных элементов.

Элементным анализом и по данным ИК-спектроскопии установлены состав и строение соединений вольфрама, молибдена, ванадия и олова с N-циннамоилфенилгидроксиламином.

Практическая ценность. Разработанные нами методы определения вольфрама, молибдена, ванадия и олова ЦФГА выгодно отличаются высокой избирательностью реагента, по простоте выполнения несложных аналитических операций; точность и воспроизводимость методов отвечают всем требованиям, предъявляемым к гравиметрическим методам. Указанные методы могут быть использованы в химических лабораториях при анализе природных и технических материалов.

Методы определения вольфрама, молибдена, ванадия ЦФГА внедрены в аналитической лаборатории института океанологии им. П.П.Ширшова АН СССР, в институте металлургии АН СССР; метод определения олова внедрен в химической лаборатории института ГПРОЦВЕТМЕГ-ОБРАБОТКА.

Материалы работы могут быть также применены в технологии получения сверхчистых соединений вольфрама, молибдена, ванадия и олова.

На защиту выносятся:

1. Экспериментальные данные, подтверждающие способность ЦФГА количественно выделить из растворов вольфрам, молибден, ванадий и олово и одновременно отделить их от посторонних элементов.
2. Состав и строение соединений указанных металлов с ЦГА.
3. Преимущества разработанных методов отделения и определения перед существующими.
4. Возможность применения новых методов при анализе природных и технических материалов сложного химического состава.

Апробация результатов. Результаты работы докладывались на IУ Всесоюзной конференции "Органические реагенты в аналитической химии" (Киев, 1976 г.); III Всесоюзном совещании по химии и технологии молибдена и вольфрама (Орджоникидзе, 1977 г.).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в четырех статьях и двух тезисах докладов.

Введение. Определения следовых содержаний сурьмы в экологически важных объектах становится всё более актуальной. Это связано, с одной стороны, с постоянно возрастающим применением этого металла в полупроводниковой промышленности при производстве диодов, инфракрасных детекторов и т.д., и в качестве компонента свинцовых сплавов, увеличивающим их твёрдость и механическую прочность, а, с другой стороны, с её высокой токсичностью [1.С.368]. Порог восприятия привкуса в воде — 0,5 мг/л. Смертельная доза для взрослого человека — 100 мг, для детей — 49 мг. Для аэрозолей сурьмы ПДК в воздухе рабочей зоны 0,5 мг/м³, в атмосферном воздухе 0,01 мг/м³. ПДК в почве 4,5 мг/кг. В питьевой воде сурьма относится ко 2-му классу опасности, имеет ПДК 0,005 мг/л [2.С.1990], установленную по санитарно-токсикологическому лимитирующему признаку вредности. В природных водах норматив содержания составляет 0,05 мг/л. В сточных промышленных водах, сбрасываемых на очистные сооружения, имеющие биофильтры, содержание сурьмы не должно превышать 0,2 мг/л. Однако установлено, что суммарное содержание указанных металлов не позволяет получить достоверную информацию об экологической опасности объекта анализа, так как их токсичность зависит от химической формы и валентного состояния (соединения сурьмы (III) более токсичны, чем сурьмы (V)). Содержание сурьмы в организме человека составляет 10⁻⁶ % по массе и она относится к микроэлементам. В связи с этим, особую значимость приобретает необходимость повседневного эффективного контроля низких концентраций разных валентных форм металлов в конкретных объектах, что требует применения достаточно простых и экономичных, но высокоселективных и чувствительных методов анализа. Не случайно в настоящее время внимание специалистов сосредоточено главным образом на исследованиях, связанных с минимизацией пробоподготовки и идентификацией химических форм нахождения микроэлементов в том или ином объекте [3.С.1-3].

Возросшие требования, предъявляемые к аналитическому контролю состава объектов органического происхождения, плохо растворимых в воде на самых различных этапах технологических процессов диктуют повышенные требования к точности, экспрессности, избирательности и расширению диапазона определяемых содержаний разрабатываемых или внедряемых в производство методик анализа. При этом особый интерес вызывает создание амперометрических методов определения, которые по сравнению с прочими электрохимическими методами позволяют достичь

существенно более низких пределов обнаружения. Данная проблема представляется достаточно сложной и далеко не решенной. Опубликованные на эту тему сведения ограничены очень узким кругом определяемых компонентов. Причем до сих пор вопросам амперометрического титрования сурьмы посвящены единичные работы [4.С234].

Исходя из актуальности проводимой исследовательской работы нами была поставлена цель изучения амперометрического поведения органических аналитических реагентов, характеризующихся комплексообразующей способностью по отношению к сурьме, в зависимости от рН среды и состава фонового электролита.

Теоретический анализ. При разработке методик амперометрического титрования (АТ) ионов сурьмы с одним или двумя индикаторными электродами в неводной среде необходимо располагать данными, характеризующими вольтамперное поведение в выбранной среде на соответствующем электроде не только титруемого иона сурьмы и феноптиазина, но также и всех других компонентов анализируемого раствора, участвующих в ходе титрования при оптимизации условий АТ [5.С44;6.С.627]

Феноптиазин (ФТА)— гетероциклическое соединение, содержащее в цикле атомы серы и азота ($C_{12}H_9NS$) образует со многими катионами весьма прочные и практически нерастворимые в воде комплексные соединения, способные экстрагироваться многими органическими растворителями (бензолом, метилэтилкетон, тетрахлорметаном, хлороформом и др.). ФТА представляет собой жёлтые кристаллы, на воздухе зеленеющие из-за окисления, без вкуса, со слабым характерным запахом. Технический феноптиазин представляет собой серовато-зелёный порошок. Температура плавления, по разным данным, от 182 до 189°C. Кипит с разложением при 371°C; температура кипения при 40 мм рт. ст. — 290°C. Плохо растворим в воде, диэтиловом эфире и бензоле; при нагревании растворим в этаноле и уксусной кислоте [7.С;8.С;9. С.38,59-63].

Предварительные опыты показали, что при титровании катиона сурьмы в протолитических средах с помощью двух платиновых индикаторных электродов регистрируются четкие кривые, позволяющие точно находить положение т. э. обычным графическим приёмом. Нахождение конечной точки титрования (КТТ) независимо от природы используемого растворителя отвечают образованию комплексов в молярном соотношении Ме:Лиганд–1:3 для ионов трехвалентных катионов и Ме:Лиганд–1:5 для ионов пятивалентных катионов.

Применение серо- и азотсодержащих реагентов, обладающих оптимальным сочетанием эффективности и избирательности при АТ ионов

сурьмы дает возможность применения и разработки методик, позволяющих рекомендовать эти реагенты для использования в аналитической химии при определении микроконцентраций сурьмы.

Разработка методик АТ ионов сурьмы с одним или двумя твердыми индикаторными электродами в неводной среде должна основываться на особенностях вольтамперометрического поведения в ней на соответствующем электроде не только ионов определяемых металлов, но также и используемых реагентов и их металлокомплексов для того, чтобы правильно выбрать оптимальные условия титрования и оптимальную разность потенциалов (ΔE) на индикаторных электродах. Благодаря наличию в молекулах электронодонорных атомов азота и серы они способны образовывать довольно прочные π -связи, как ковалентные, так и донорно-акцепторные трехкомплексные соединения. Скорость же распада реагента должна влиять на выбор pH рабочего раствора [10.C1-3].

Используемые приборы и растворы. Исследования вольтамперометрического поведения органического реагента ФТА и их комплексов с Sb(V) и Sb(III) на платиновом дисковом микроаноме в неводной среде и выявление в каждом случае стадии, лимитирующей скорости электродного процесса в целом, а также для определения числа электронов [11.C.348; 12; 13.C. 2026–2028], принимающих участие при электроокислении молекулы реагента, оптимизации условий титрования сурьмы проводились при помощи следующих приборов и вспомогательных устройств:

- Полярограф ППТ-1 со самопишущим потенциометром КСП-4 и специальной трехэлектродной ячейкой.
- Полярограф ПУ-1 с двухкоординатным самописцем ЛКД 4-003 со специальной трехэлектродной ячейкой.
- Потенциостат П-5827 М вместе с двухкоординатным самописцем ПДП-и прилагаемой к нему трехэлектродной ячейкой с термостатирующей рубашкой, через которую в процессе работы пропускалась вода от термостата ТС-16 А.
- Кондуктометры КЭЛ-1 М1 и КЭЛ-1 М2 со стационарной ячейкой марки Ц 101009.
- Электрод рабочий – для кондуктометрических измерений и титрований УК-02/1 и 186/2.
- Иономер универсальный ЭВ-74 и pH-метр pH/mV/TEMP Meter P 25 EcoMet.

Все применяемые реактивы имели квалификации «ос.ч.», «х.ч.» и «ч.да.». Стандартные растворы Sb(V), Sb(III) с концентрацией $1,0 \text{ мг/дм}^3$ готовили растворением навесок их солей в бидистиллированной воде и соответствующих кислотах. 0,1 М раствор ФТА, готовили растворением

(0,985 г) навески свежеперекристаллизованного и хорошо высушенного препарата в 96 % C_2H_5OH . Рабочие же (слабые) растворы используемых металлов получали последовательным разбавлением их исходных крепких растворов перед началом проведения эксперимента [14. С. 230-236].

Методика эксперимента. Электроокисление ФТА показало, что окисляясь на платиновом микродисковом аноде реагент дает вольтамперную кривую с четко выраженным значением предельного тока, начинающийся при потенциалах +0,75-1,0 В. Для эффективного повышения избирательности титрования в качестве фонового электролита была использована смесь $HClO_3$ и $LiClO_4$.

Проведенные эксперименты показали, что реагент в безводной уксусной кислоте дает достаточно хорошо выраженные анодные волны на всех фоновых электролитах. На фоне же нитрата лития вольтамперограмма реагента имеет приблизительно такую же форму, как и на перхлорате калия и лития, но потенциалы полуволн смещены в сторону менее положительных значений приблизительно на 0,2-0,35 В. Для ФТА было установлено, что при меньших значениях кислотности среды предельный ток окисления выражен менее четко, а при более высоких ее концентрациях он четко выражен. Было установлено, что при переходе от ацетата калия, проявляющего в протолитических средах свойства сильного основания, к фоновым электролитам с постепенно увеличивающимися кислотными свойствами (перхлорат лития), потенциал полуволны смещается в область более положительных значений. Для наиболее сильно различающихся по степени кислотности фонов: ацетата калия и смеси перхлората лития с хлорной кислотой такая величина смещения доходит до 0,45В. Высота волны одной и той же концентрации деполаризатора также зависит от природы фонового электролита: при переходе от менее к более кислотным электролитам она заметно увеличивается. Таким образом, стабилизирующаяся при кислотности среды недиссоциированная молекула деполаризатора на микроэлектроде окисляется в более кислых средах, где пропорциональная зависимость между величиной предельного тока и концентрацией реагентов для всех изученных неводных протолитических растворителей (CH_3COOH) и их смесей с некоторыми инертными растворителями (CH_3COOK), а также фоновых электролитов ($LiNO_3$, $LiClO_4$) достаточно хорошо соблюдаются в области концентраций $2 \cdot 10^{-3}$ - $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Амперометрическое титрование с двумя платиновыми индикаторными электродами, как следует из вольтамперных характеристик реагента, необходимо проводить при напряжениях ниже 0,3 В на ацетатном, 0,4 В – нитратном и 0,5 В – перхлоратном фонах, так чтобы одновременно могли протекать процессы окисления титрантов на аноде и восстановления

кислорода на катоде. При слишком высоком напряжении ток может возникнуть и за счет окисления образующихся при реакции ионов $Sb(III)$ до $Sb(V)$ на аноде и восстановления кислорода на катоде.

При оптимизации условий АТ было изучено влияние величины внешнего напряжения, подаваемого на индикаторные электроды, природы и концентрации фонового электролита, добавок инертного растворителя, различных посторонних катионов, мешающих анионов, ряда комплексообразующих соединений и других факторов.

Результаты и их обсуждение. Изучая электродный процесс окисления одной молекулы реагента, было определено число электронов (n), отдаваемых при электроокислении ФТА Известно [15. С. 425-457, С.624; 16, С. 321- 344], что в электрохимических процессах с переносом нескольких электронов, особенно в тех случаях, когда в них принимают участие деполаризаторы с большими и сложными молекулами, вышеописанные способы также не позволяют получать однозначных правильных результатов. Поэтому число электронодонорства при окислении одной молекулы реагента находили кулонометрически по методу определения количества электричества по кривой зависимости тока от времени (по площади, заключенной под кривой ток – время). Количество электричества находили графическим интегрированием значений силы тока, исправленной на ток фона (от нуля до окончания электролиза). Было установлено, что при электроокислении исследуемого реагента на платиновом дисковом микроаноме на различных по кислотнo-основным свойствам фоновых электролитах и буферных смесях число электроокисления равно единице, и свидетельствует о необратимости процесса электроокисления одной молекулы реагента в исследованных средах.

Протекание электрохимической реакции, наблюдалась малой скоростью превращения молекул реагентов в их более активные формы, характеризующиеся способностью к обмену электронов, что связано с затратой определенной энергии активации. И в этих случаях предельный ток окисления реагента, как правило, носит диффузионный характер [17, С.43, 83, 90, 93, 97-101.].

Для установления закономерности электрохимической кинетики окисления азот и серосодержащих реагентов, были изучены электродные процессы исследуемых реагентов, не сопровождающиеся образованием новой фазы в неводной среде на платиновом микродисковом аноде [18, С.192-237; 19, С. 75-79].

Исследования проводились при $25^{\circ}C$ и различных числах оборотов электрода (380, 725, 1085, 1400 об/мин), при этом результаты показали, что

величина предельного тока окисления реагента прямопропорциональна числу оборотов дискового микроанода.

Обнаруженное ограничение предельного анодного тока окисления реагента скоростью массопереноса было установлено для всех изучавшихся фоновых электролитов и буферных смесей. Этот вывод также подтверждается найденным средним значением температурного коэффициента предельного тока электроокисления реагента, который находится в диапазоне 3,0–4,5 % на градус. Эксперименты в более широких интервалах температур и исследуемого раствора не проводились, так как ниже 20 °С применяемые буферные смеси и фоновые электролиты ввиду их ограниченной растворимости частично осаждались, а выше 40 °С имело место растворение агар-агарового геля соединительного мостика электролитической системы.

Полученные результаты влияния температуры на величину предельного тока окисления синтезированных реагентов позволяет считать, что для скорости процесса их анодного окисления возможно применять уравнение конвективной диффузии для дискового вращающегося электрода при этом, скорость анодного окисления исследованных деполяризаторов в неводных протолитических средах на различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитах лимитируется диффузией к электроду [20. С. 187-190].

Установленная линейная зависимость между концентрацией реагента в исследуемом растворе и предельным током в интервале потенциалов его окисления позволяет рекомендовать к применению ФТА в качестве аналитического титранта на ионы Sb(V) и Sb(III) в неводной среде при АТ.

Влияние внешнего напряжения. В соответствии с вольтамперными характеристиками ФТА, с ионами сурьмы, принимающих участие в реакции комплексообразования, а также растворенного кислорода, амперометрическое титрование ионов металлов с двумя платиновыми индикаторными электродами на различных фоновых электролитах следует проводить при напряжении не ниже 0,30 В, так чтобы после т.э. одновременно могли протекать процессы окисления свободного реагента на аноде и восстановления кислорода на катоде. Растворенный в диметилформамиде кислород начинает восстанавливаться с заметной скоростью только при потенциалах 0,35 В. Напряжение изменяли в диапазоне 0,3-1,1 В ступенями 0,2 В.

Учитывая это обстоятельство, а также указанные значения потенциалов полуволн ($E_{1/2}$) ФТА и начало окисления уксусной кислоты, можно заключить, что амперометрическое титрование катионов, неспособных к восстановлению на платиновом катоде, необходимо проверить при напряжении не менее 0,85 В.

Эксперименты показали, что лучшие по форме кривые и правильные результаты титрования ионов металлов получаются при напряжении на индикаторных электродах не ниже 0,9 В.

Было установлено, что при значениях приложенного напряжения меньших 0,4 В при амперометрическом титровании раствором ФТА правая восходящая ветвь кривой получается слишком пологой и быстро отклоняющейся от прямолинейности, приводящая к снижению воспроизводимости формы кривой и, следовательно, к неверности результатов титрования.

Форма кривых амперометрического титрования сурьмы раствором ФТА адекватна кривым, полученным при его определении и до т.э. будут: восстанавливаться ионы сурьмы на катоде и окисление органического растворителя на аноде.

С целью получения более четких кривых амперометрического титрования в последующих опытах напряжение на электродах было увеличено до 0,95 В. При таком напряжении правая ветвь кривой становятся более крутой и ее область плавного искривления значительно уменьшается.

Влияние природы и концентрации фонового электролита. Так как кислотно-основные свойства и концентрация фонового электролита оказывают весьма существенное влияние на форму кривой, условия и результаты титрования ионов металлов, то влияние его природы и концентрации было детально изучено при напряжении 0,7-1,0 В (в зависимости от природы титруемой среды). Было исследовано влияние трех фоновых электролитов, отличающихся по своей природе: ацетата калия, нитрата и перхлората лития, проявляющих соответственно основные, нейтральные и кислые свойства.

Опыты показали, что титрование сурьмы раствором ФТА в диапазоне концентрации фонового электролита 0,1-0,3 М протекает сравнительно быстро, при этом форма кривой титрования, ее четкость и положение КТТ практически не изменяются при варьировании концентрации фонового электролита. При слишком высокой его концентрации (более 0,5 М) форма кривой амперометрического титрования ухудшается: правая ветвь быстро теряет крутизну и линейность, область плавного перехода между ветвями увеличивается, а положение т.э. сдвигается в сторону завышения. При весьма малой концентрации фона из-за низкой электропроводности анализируемого раствора правая ветвь кривой титрования становится изогнутой и КТТ при этом, хотя и незначительно, смещается в сторону завышения.

Титрование сурьмы на нитрате лития протекает немного быстрее, чем на ацетате калия и аммония. Расход титранта в КТТ изменяется пропорционально введенному количеству сурьмы, но положение т.э. не

совсем правильно отвечает стехиометрии образования нормального тиокарбамината металла, как это имеет место при титровании этого катиона на ацетатном фоне. При этом на один атом сурьмы приходится две молекулы реагента, т.е. образуются смешанно-лигандные комплексы. Необходимо подчеркнуть, что такое соотношение 1:3 и 1:5 компонентов в комплексе наблюдалось раствором ФТА в безводной уксусной кислоте.

Эксперименты показали, что амперометрическое титрование сурьмы раствором ФТА протекает достаточно быстро и четко только на ацетатном фоне, а на нитрате и перхлорате лития не удается получить достаточно воспроизводимых и правильных результатов. Расход титранта в т.э. на ацетате калия пропорционален взятому количеству сурьмы. Изменение концентрации этого фона в пределах 0,1-0,3 М практически не влияет на форму кривой и результаты титрования сурьмы.

Согласно проведенным экспериментальным данным, полученным при титровании ионов различных металлов можно заключить, что изменение концентрации фонового электролита - ацетата калия или аммония в исследуемом растворе (0,03-0,04 М) форма и четкость кривой амперометрического титрования остается практически неизменным, однако, результаты определения при слишком высокой концентрации фона (более 0,4 М) заметно завышены. При слишком малой их концентрации (менее 0,2 М) резко ухудшается форма кривой титрования: её правая ветвь становится менее крутой и быстро теряет свою прямолинейность, загибаясь к оси объемов.

Таким образом, при амперометрическом титровании ионов сурьмы растворами ФТА хорошим фоновым электролитом считается ацетат калия с оптимальной концентрацией в диапазоне 0,2-0,35 М.

Влияние природы и концентрации инертного растворителя. С целью установления возможности применения предлагаемого амперометрического метода с двумя индикаторными электродами для определения ионов металлов непосредственно в экстрактах или в органических объектах было изучено влияние четыреххлористого углерода, хлороформа, бензола и др. растворителей, чаще всего и широко применяющихся в качестве экстрагентов, на условия и результаты титрования растворами ФТА. Титрование проводили при оптимальных условиях, за исключением того, что в анализируемом растворе та или иная часть протолитического растворителя заменялась на инертный растворитель (от 10,0 до 50,0 об.%).

Как показали полученные данные, при титровании Sb(III) добавление возрастающих количеств любого из изученных неводных растворителей улучшает форму кривой амперометрического титрования, что

свидетельствует о повышении эффективной константы устойчивости (ЭКУ) комплекса под влиянием добавки инертного растворителя.

Таким образом, на основании проведенных нами исследований можно заключить, что добавление к протолитическим растворителям небольших количеств инертного растворителя (не более 30-40 об.%) приводит к значительному повышению четкости кривой титрования и, следовательно, к повышению точности определений. Отсюда следует, что лучше всего проводить амперометрическое титрование ионов изученных металлов в хлороформных экстрактах, так как в их присутствии получают наилучшие по форме кривые титрования с наименьшей затратой протолитического растворителя.

Заключение. Таким образом, предлагаемая методика титрования ионов сурьмы раствором ФТА обладает вполне удовлетворительной точностью и быстротой выполнения анализа. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что скорость анодного окисления исследованных деполяризаторов в неводных протолитических средах на различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитах лимитируется диффузией к электроду. Установлено, что выбранный реагент на платиновом микроаноме окисляются легко, а прямопропорциональная зависимость между величиной предельного тока и концентрацией реагента в изученных неводных средах достаточно хорошо соблюдается не только в области предельного тока, но и при любом потенциале платинового микродискового анода. Из графиков зависимости предельного тока электроокисления реагентов видно, что эта зависимость во всех случаях носит линейный характер вплоть до концентрации деполяризатора порядка $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$.

Подводя итог изучению вольтамперных кривых окисления органических реагентов на различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитах в анодной области поляризации платинового дискового микроанома в протолитических растворителях можно заключить, что вольтамперограммы схожи с вольтамперными кривыми поликарбонатовых реагентов и некоторых азосеросодержащих соединений с той лишь разницей, что анодные волны реагента располагаются значительно в более положительной области потенциалов. Кроме того, высота волн электроокисления реагента в изученных средах монотонно возрастает при повышении кислотности фонового электролита, а не проходит через резко выраженный максимум. Линейная зависимость высоты волны содержания ФТА хорошо соблюдается в области более положительных потенциалов.

Разработанная методика амперометрического определения ионов Sb(V) и Sb(III) в неводных протолитических средах, в присутствии комплексообразующего реагента ФТА позволяет одновременно определять

эти металлы с пределом обнаружения 2 нг/мл и 5 нг/мл, в течении от 1,5 до 4 минут. АТ ионов Sb(V) и Sb(III) раствором ФТА в неводных протолитических средах показывают возможность эффективного повышения селективности методик.

Литература:

1. А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М. Спиридонов. Неорганическая химия: В 3т. /под ред. Ю.Д.Третьякова. Т. 2: Химия непереходных элементов: учебник для студ.учреждений высш проф. образования/— 2-е изд,перераб.— М.: Издательский центр «Академия», 2011.— 368 с.
2. В. А. Крицман, В. В. Станцо. Сурьма//Энциклопедический словарь юного химика. 2-е изд./Сост.—М.:Педагогика, 1990.—С. 235.—ISBN 5-7155-0292-6.
3. Геворгян А.М., Талипов Ш.Т., Хадеев В.А., Мирзоян И.И. Вольтамперные кривые окисления тионалида на платиновом микроаноде в ледяной уксусной кислоте.// Депонир. в ВИНТИ № 4616-81 от 24.09.81. С. 1 – 3.
4. А.М.Геворгян, З.З.Яхшиева, Л.К.Жураева, Г.У.Рахимбердиева. Определение числа электронов, отдаваемых при электроокислении одной молекулы тиомочевины. // Республиканская научно-практическая конференция с международным участием «Зеленая химия» - в интересах устойчивого развития. Самарканд. -2012.С.234.
5. Robert L. Metcalf. Rewew №1//The Mode of Action Organic Insecticides.— Washington, D. C.: National Research Council, 1948.— P.44—46.— 86р.
6. Derek Burton, W. David Ollis.Шестичленные гетероциклы// Общая органическая химия //Comprensuve Organic Chemistry / Под ред. Н. К. Кочеткова.—М.: Химия, 1985.— Т. 9.— С.627—635.— 800 с.
7. <https://ru.wikipedia.org/wiki/>
8. ГН 2.1.5.1315-03 ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования
9. Алексеев А. И. и др. «Критерии качества водных систем»,— СПб. ХИМИЗДАТ, 2002. С.38,59-63.
10. Геворгян А.М., Талипов Ш.Т., Хадеев В.А., Мирзоян И.И. Вольтамперные кривые окисления тионалида на платиновом микроаноде в

- ледяной уксусной кислоте.// Депонир. в ВИНТИ № 4616-81 от 24.09.81. С. 1 – 3.
11. А.М.Геворгян, З.З.Яхшиева, Л.К.Жураева, Г.У.Рахимбердиева. Определение числа электронов, отдаваемых при электроокислении одной молекулы тиомочевины. // Республиканская научно-практическая конференция с международным участием «Зеленая химия» - в интересах устойчивого развития. Самарканд. -2012. С.348.
 12. Yakhshieva Z The conditions for amperometric titration of the Ag (I) ion with sulfur-containing reagents. // Universia Chemistry and Biology. Electronic scientific journal. - 2016. №4 (22).
 13. Геворгян А.М., Талипов Ш.Т., Хадеев В.А., Мухамеджанова Д.В. Вольтамперометрическое поведение диэтилдитиокарбамина натрия на платиновом аноде в среде диметилформамида// Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. №10. С. 2026 – 2028.
 14. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии.-М.:Химия.1979. С. 230-236.
 15. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. // М.: Химия. — 2001. — 624 с.
 16. Отто М. Современные методы аналитической химии. // М.: Техносфера. - 2008. – С. 321- 344.
 17. Жерин И.И., Амелина Г.Н., Страшко А.Н., Ворошилов Ф.А. Основы электрохимических методов анализа.// Томск: Изд-во ТПУ. — 2013. — Ч. 1. — С.43, 83, 90, 93, 97-101.
 18. Буслаева Т.М., Симанова С.А. Состояние платиновых металлов в растворах. Аналитическая химия металлов платиновой группы. // -М.: Едиториал. УРСС. - 2003. - С.192-237, 347.
 19. Жерин И.И., Амелина Г.Н., Страшко А.Н., Ворошилов Ф.А. Основы электрохимических методов анализа: Неравновесные методы анализа.// – Томск: Изд. ТПУ. – 2015. – Ч. 2. – С.75-79.
 20. Yakhshieva Z., Smanova Z., Khaydarov I., Mirzahmedov R. Amperometrical determination of palladium ions by organical azoreagents. // Austrian Journal of Technical and Natural Science. Austria. - 2017. № 1-2. – P. 187-190.