

УДК 543. 42. 062: 546. 77

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-105-120

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМА(VI) С 2,6-ДИТИОЛФЕНОЛОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОФЕНОЛОВ

Кулиев Керим Аваз оглы¹, Вердизаде Наиля Аллахверди кызы¹, Алиев Султан Гашам оглы², Амануллаева Гюнель Исак кызы²

¹Азербайджанский государственный педагогический университет

Az 1000 Баку, ул.Уз.Гаджибекова, д. 68, Республика Азербайджан

²Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности

Az 1010 г. Баку. пр. Азадлыг, д. 16/21, Республика Азербайджан

Аннотация. Спектрофотометрическими методами исследованы комплексы вольфрама с дитиолфенолами (2,6-дитиолфенол, 2,6-дитиол-4-метилфенолом, 2,6-дитиол-4-трет-бутилфенол) и аминофенолами. Из аминофенолов использован 2 (N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ1), 2(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ2), 2(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ3), 2,6-бис (N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ4), 2,6-бис(N,N-ди-метиламинометил)-4-хлорфенол (АФ5), 2,6-бис(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ6). Найдены оптимальные условия образования и экстракции ионных ассоциатов и установлены соотношения компонентов в комплексах. Было установлено, что ассоциаты образуются в слабокислой среде (рНопт=3,2-5,8). Максимум в спектре светопоглощения наблюдается при $\lambda=470-492$ нм. Молярный коэффициент светопоглощения комплексов $\varepsilon=(2,54-3,98) \cdot 10^4$. На основании полученных данных разработаны фотометрические методики определения вольфрама в почве и стали.

Ключевые слова: вольфрам, экстракционно-фотометрический метод, реагент, комплексное соединение.

SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE TUNGSTEN (VI) COMPLEXES WITH 2,6-DITHIOPHENOL AND ITS DERIVATIVES IN THE PRESENCE OF AMINOPHENOLS

Kerim Kuliye Avaz¹, Verdizade Naila Allahverdi¹, Aliev Sultan Gasham², Amanullaeva Gunel Isaq gizi²

¹Azerbaijan State Pedagogical University

40 Jafar Jabbarly street, Caspian Business Center, 2nd floor, Baku, AZ1065 Republic of Azerbaijan;

²Azerbaijan State Oil and Industry University

16/21 Azadlıq prospekti, Baku, Republic of Azerbaijan

© Кулиев Керим Аваз оглы, Вердизаде Наиля Аллахверди кызы, Алиев Султан Гашам оглы, Амануллаева Гюнель Исак кызы, 2016.

Abstract. Based on the spectrophotometric methods, we have investigated the formation of tungsten complexes with 2,6-dithiolphenol and its derivatives (2,6-dithiol-4-methylphenol and 2,6-dithiol-4-tert-butyl-phenol) in the presence of aminophenols. As aminophenols, 2(N, N-dimethylaminomethyl)-4-methylphenol, 2(N, N-dimethylaminomethyl)-4-chlor-phenol, 2(N, N-dimethylaminomethyl)-4-bromphenol, 2,6-bis (N, N-dimethylaminomethyl)-4-methylphenol, 2,6-bis (N, N-dimethylaminomethyl)-4-chlorphenol and 2,6-bis(N, N-dimethylaminomethyl)-4-bromphenol were used. It was found that mixed ligand complexes were formed in a weak acidic medium ($pH_{opt} = 3.2 - 5.8$). The maximum of light absorption is observed at $\lambda = 470 - 492$ nm. The molar coefficient of light absorption is found to be $\epsilon = (3.54 - 3.98) \times 10^4$. The results obtained are used to develop photometric methods for determining tungsten in soil and steel.

Key words: tungsten, extraction-photometric method, reagent, complex.

Фотометрические методы, основанные на цветных реакциях вольфрама с различными органическими реагентами, чрезвычайно многочисленны, но в практике химического анализа используют лишь некоторые из них. Наибольшее распространение получили методы с применением толуол-3,4-дителиола и роданида. Реагенты, содержащие гидроксид- и карбоксид-, или две гидроксид-группы в орто положении друг к другу, взаимодействуют с вольфрамом преимущественно в слабощелочных и нейтральных средах с образованием окрашенных комплексных соединений [10, с. 286].

К перспективным реагентам на вольфрам следует отнести 8-оксихинолин, его метилированные и галогенированные производные и особенно 8-меркаптохинолин, комплексообразование с которым происходит в более кислой среде, чем с 8-оксихинолином. Очень широко применяют флуороны, полифенолы, оксимы и гидроксамовые кислоты [4, с. 32]. Для спектрофотометрического определения вольфрама предложен 6-хлор-3-гидрокси-2-фенил-4-оксо-4-Н-1-бензопиран [22, с. 81]. Для экстракционно-спектрофотометрического определения

вольфрама предложен 3-гидрокси-2-(4-метоксифенил)-6-пропионил-4-Н-хромен-4-он [24, с. 576].

Известно, что вольфрам образует в кислой среде комплексы с *o*, *o'*-диоксиазосоединениями, в частности с люмогаллионом и магнизоном [7, с. 270]. Получен тройной комплекс вольфрама (VI) с 4-нитропирокатехином и бромидом 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолия и разработано экстракционно-спектрофотометрическое определение вольфрама в продуктах черной металлургии [23, с. 283]. Для определения вольфрама использован 2-окси-5-хлортиофенол [1, с. 1042]. Разработаны методики определения элементов в виде разнолигандных комплексов с 2-гидрокси-5-галогентиофенолами и 2,6-дителиол-4-алкилфенолами в присутствии гидрофобных аминов [5, с. 1276; 8, с.171; 9, с. 115; 12, с. 173; 13, с. 35; 14, с. 22;15, с. 61 ; 20, с. 97].

Цель настоящей работы – изучение условий взаимодействия вольфрама (VI) с дителиофенолами (ДФ) и аминофенолами (АФ). Из ДФ использован 2,6-дителиофенол (ДФ), 2,6-дителиол-4-метилфенол (ДФМФ), 2,6-дителиол-4-трет-бутилфенол

(ДТБФ) Из АФ использован 2 (N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ_1), 2(N, N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ_2), 2(N,N-диметиламино-метил)-4-бромфенол (АФ_3), 2,6-бис (N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ_4), 2,6-бис (N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ_5), 2,6-бис (N, N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ_6). В присутствии гидрофобных аминов, в том числе аминокислот, наблюдается экстракция этих соединений в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК).

Экспериментальная часть.

Реагенты и растворы. Исходный раствор W(VI) (1 мг/мл) готовили растворением в воде точной навески $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ «ч.д.а.». Концентрацию раствора вольфрама устанавливали гравиметрически – осаждением вольфрама в виде H_2WO_4 и взвешиванием WO_3 [11, с. 248]. Растворы с концентрацией 0,1 мг/мл получали разбавлением исходного раствора. В работе использовали 0,01М раствор дитиолфенолов и аминокислот в хлороформе. В качестве растворителя применен очищенный хлороформ. Дитиолфенолы очищали пересаживанием из этанольных растворов прибавлением воды и затем перегонкой. Ионную силу растворов поддерживали постоянной ($\mu=0,1$), введением рассчитанного количества KCl. Для создания необходимой кислотности растворов применяли 1 М раствор HCl.

Аппаратура. Оптическую плотность органической фазы измеряли на КФК-2 и СФ-26. Величину pH растворов контролировали с помощью иономер И-120 со стеклянным электродом

(ЭСЛ-43-07). ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле в спектральной области 400-4000 см^{-1} .

Методика. В градуированные пробирки с притертыми пробками вводили 0,1-0,8 мл, с интервалом 0,1 мл исходного раствора вольфрама (0,1 мг/мл), 2, 2 мл 0,01 М растворов ДФ и 2,0-2,5 мл АФ. Необходимое значение pH устанавливали добавлением 1М раствора HCl. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а водной фазы – до 20 мл дистиллированной водой. Спустя 10 минут органический слой отделяли и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 490 нм ($\lambda_{\text{max}} = 470-492 \text{ нм}$) относительно холостого опыта.

Результаты и их обсуждение.

Настоящая работа посвящена спектрофотометрическому исследованию взаимодействия вольфрама с ДФ и АФ. ДФ с вольфрамом образует окрашенные комплексы, нерастворимые в неполярных органических растворителях. Заряд комплекса был установлен методом электромиграции ионов и по анионному обмену на анионообменнике ЭДЭ-10 П. При изучении электромиграции данного комплекса, в U-образной трубке наблюдалось движение окрашенных в оранжевый цвет ионов к положительному полюсу, на основании чего был сделан вывод о том, что окрашенный комплекс является анионом. При определении знака заряда однороднолигандных комплексов методом ионо-обменной хроматографии анионообменник ЭДЭ-10 П полностью поглощает окрашенную часть раствора. При введении в систему аминокислот наблюдается

экстракция анионного комплекса в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК). На основании полученных данных разработаны новые избирательные и высокочувствительные методики фотометрического определения микроколичеств вольфрама в различных объектах.

Комплексообразующие реагенты (ДТФ, ДТМФ и ДТБФ) представляют собой трехосновные слабые кислоты (H_3R) и в зависимости от pH среды могут существовать в молекулярной и двух анионных формах. Синтезированные по известной методике¹ соединения охарактеризованы физико-химическими методами: ИК- и ЯМР-спектроскопией.

ДТФ- ИК (KBr) – 3470 cm^{-1} ν (OH), 3050 cm^{-1} ν (CH), 2580 cm^{-1} ν (SH), 1580 cm^{-1} ν (C_6H_5).

¹H ЯМР (300,18 МГц, C_6D_6) δ 5.48 (s, 1H - OH), δ 3.47 (s, 2H - 2SH), δ 7.28 (s, 2H Ar-H), δ 6.95 (s, 1H - Ar-H).

ДТМФ - ИК (KBr) – 3460 cm^{-1} ν (OH), 2570 cm^{-1} ν (SH), 2962 и 2872 cm^{-1} ν (-CH₃), 1555 cm^{-1} δ (C_6H_5), 1450 cm^{-1} δ_{as} (CH₃).

¹H ЯМР (300,18 МГц, C_6D_6) δ 5.24 (s, 1H - OH), δ 3.38 (s, 2H - 2SH), δ 7.11 (s, 2H Ar-H), δ 2.38 (s, 3H -CH₃).

ДТБФ-ИК (KBr) – 3458 cm^{-1} ν (OH), 2568 cm^{-1} ν (SH), 3040 cm^{-1} ν (CH), 1535 cm^{-1} ν (C_6H_5), 1395 δ (-C(CH₃)₃).

¹H ЯМР (300,18 МГц, C_6D_6) δ 5.2 (s, 1H - OH), δ 3.35 (s, 2H - 2SH), δ 7.05 (s,

2H Ar-H), δ 1.42 (s, 9H - -C(CH₃)₃).

В сильноокислой среде (до pH 3) реагент существует только в молекулярной форме H_3R ($pK_1=6,30-6,98$, $pK_2=8,81-9,25$, $pK_3=11,26-11,35$).

Выбор разбавителя. Для выяснения возможности экстракции РЛК испытаны неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол, хлорбензол, толуол, ксилол, изобутанол, изопентанол и диэтиловый эфир. Экстрагируемость комплексов оценивали коэффициентом распределения и степенью экстракции. Наилучшими разбавителями оказались хлороформ, дихлорэтан и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,4-98,2% W(V) в виде РЛК. Дальнейшие исследования проводили с хлороформом. Содержание вольфрама в органической фазе определяли фотометрически – дитиолом после реэкстракции, а в водной – по разности.

Влияние pH водной фазы. Для образования и экстракции РЛК оптимальным является pH=3,3-4,7. При pH $\geq 7,2$ экстракция ассоциатов практически не наблюдается, что, видимо, связано с уменьшением степени протонизации ароматических аминов. С другой стороны, увеличивается концентрация в водном растворе неэкстрагирующегося комплекса $[WO(OH)(ДФ)_2]^{4-}$, так как диссоциация ДФ по второй сульфгидрильной группе) продолжает возрастать. Наличие одного максимума оптической плотности в указанных пределах pH (см. рис. 1) подтверждает предположение об образовании одно-

¹ 2,6-димеркапто-4-трет-бутилфенол, как ингибитор окисления углеводов / В.М. Фарзалиев, Ф.А. Кулиев, Н.А. Джафарова, А.С. Алиев, Я.Т. Гусейнова: ГК СМ СССР по делам изобретений и открытий выдано Авторское свидетельство на изобретение № 595304 (заявитель Институт химии присадок Азербайджанской ССР; дата публикации в Бюллетене № 8 (45) от 28.02.78 г.)

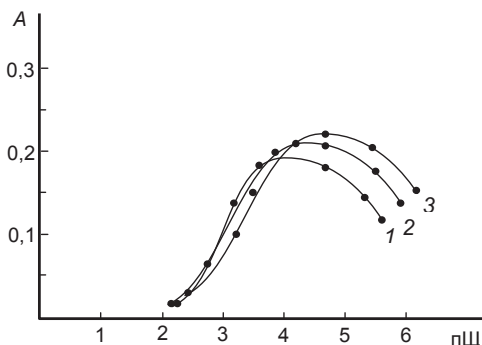


Рис. 1. Зависимость оптической плотности ионных ассоциатов от рН водной фазы: 1. W-ДТФ-АФ₁ 2. W-ДТМФ-АФ₂ 3. W-ДТБФ-АФ₃; $C_w = 1,09 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{ДТМФ}} = 0,5 \cdot 10^{-3}$ М; $C_{\text{АФ}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ М; КФК-2, $\lambda = 490$ нм, $l = 0,5$ см (относительно холостого опыта).

Влияние концентрации лигандов и времени выдерживания. РЛК W(VI) образуются в присутствии большого избытка комплексообразующих реагентов. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является $0,88 \cdot 10^{-3}$ моль/л концентрация ДФ и $(0,72-1,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л - АФ. РЛК вольфрама с ДФ и АФ устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 10 минут. При

слабом нагревании (до 30° С) окраска развивается мгновенно.

Спектры поглощения. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании вольфрама с ДФ и АФ наблюдается при 470-492 нм (рис. 2). ДФ максимально поглощают при 270-280 нм. Батохромный сдвиг составляет 200-212 нм. Контрастность реакций высока: исходные реагенты почти бесцветны, а комплексы – оранжево-коричневого цвета. Молярные коэффициенты поглощения составляют $\epsilon = (2,54 - 3,98) \cdot 10^4$.

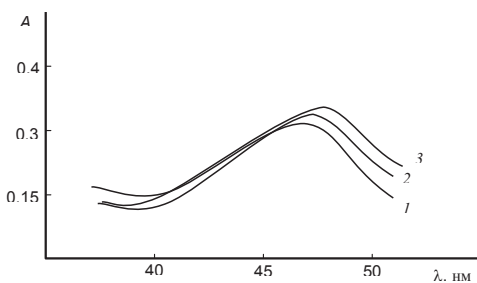


Рис. 2. Спектры поглощения комплексов вольфрама с ДФ и АФ: 1. W-ДТФ-АФ₁ 2. W-ДТМФ-АФ₁ 3. W-ДТБФ-АФ₁; $C_w = 1,09 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{ДТМФ}} = 0,88 \cdot 10^{-3}$ М; $C_{\text{АФ}} = (0,72-1,0) \cdot 10^{-3}$ М, СФ-26, $l = 1$ см.

Состав комплексов и механизм комплексообразования. Было уста-

новлено, что спектрофотометрические характеристики и интервал рН опти-

мальной экстракции РЛК W (VI) и W (V) практически одинаковы. Идентичность спектров дает основание заключить, что при взаимодействии с ДФ W (VI) восстанавливается до W (V) и в обоих случаях образуется одно и то же соединение W (V). Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия, прямой линии и относительного выхода [3, с. 187]. Данные (рис. 3) показывают, что ионы вольфрама при взаимодействии

с двумя молекулами ДФ образуют двухзарядные анионные комплексы, которые экстрагируются с двумя молекулами протонированного АФ. AF_4 , AF_5 и AF_6 входят в состав комплекса в дважды протонированном виде. Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой вольфрама является $\text{WO}(\text{OH})^{2+}$ [17, с. 22; 18, с. 57]. При этом число протонов, вытесняемых им из одной молекулы ДФ, оказалось равным 1.

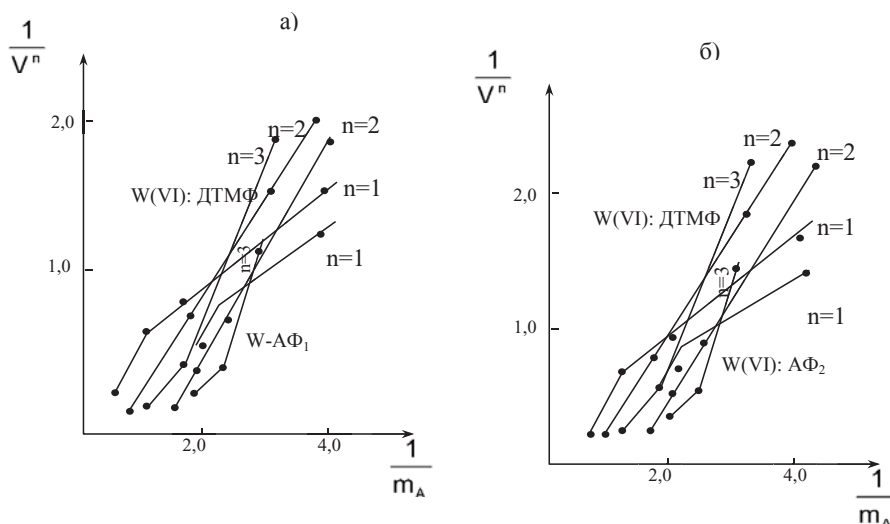


Рис. 3. Определение состава РЛК методом прямой линии:
а) W-ДТМФ-АФ₁ б) W-ДТМФ-АФ₂; 1. W: ДТМФ; 2. W: АФ;
 $C_w = 1,09 \cdot 10^{-5}$ М; СФ-26, $l=1$ см.

В ИК-спектрах одноклигандного комплекса W-ДТМФ в области $870-930 \text{ см}^{-1}$ появляется интенсивная полоса поглощения, обусловленная валентным колебанием группы $\text{WO}(\text{OH})^+$. Исчезновение ярко выраженной полосы при 2570 см^{-1} , наблюдаемое в спектре ДТМФ, и появление в спектрах комплекса двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, говорит о том, что один из сульфгидрильных групп

участвует в образовании комплекса. Исчезновение полосы поглощения в области $3200-3600 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3460 см^{-1} показывает, что гидроксильная группа принимает участие в образовании связи с металлом. Обнаружение полос поглощения при 1395 см^{-1} в ИК-спектрах разнолигандного комплекса W-ДТМФ-АФ₂ указывает на наличие протонированного амина [2, с. 255; 19, с.138,197].

Произведенные расчеты показали,

что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma=1,02-1,08$) [21, с. 2007].

При электролизе растворов разнотандемных комплексов не наблюдалось их передвижения ни к аноду, ни к катоду даже после длительного пропускания тока, т. е. они электрически нейтральны. Опыты вели обычным способом, в U-образной трубке с двумя кранами, при напряжении 180-200 в и в силе тока 0,5-0,8 ма. Электролиз проводили на протяжении 3 час.

Механизм образования РЛК можно представить следующим образом. Ионы вольфрама при взаимодействии с двумя молекулами ДФ образуют двухзарядный анионный комплекс, который экстрагируется с двумя молекулами протонированного Ам. Состав экстрагируемых комплексов можно представить формулой $[WO(OH)(ДФ)_2](AmH)_2$.

Можно предположить, что при комплексообразовании происходят процессы:



Константа равновесия реакции равна

$$K_p = \frac{\{[WO(OH)(RH)_2](AmH)_2\}_0}{\{[WO(OH)(RH)_2]^{2-}\}_B \{[AmH^+]^2\}_e} \quad (3)$$

Поскольку коэффициент распределение (D) равен

$$D = \frac{\{[WO(OH)(RH)_2](AmH)_2\}_o}{\{[WO(OH)(RH)_2]^{2-}\}_e}, \quad (4)$$

то

$$K_p = \frac{D}{[AmH^+]^2} \quad (5)$$

Прологарифмировав последнее выражение, получим

$$\lg K_p = \lg D - 2 \lg [AmH^+] \quad (6)$$

В случае $A\Phi_4$, $A\Phi_5$ и $A\Phi_6$

$$\lg K_p = \lg D - \lg [AmH^+] \quad (7)$$

Величины K_p , вычисленные по формулам (6) и (7) для комплексов приведены ниже (табл. 1), как и ос-

новные спектрофотометрические характеристики методики определения вольфрама.

Таблица 1

**Оптимальные условия образования и аналитические характеристики
РЛК вольфрама с ДФ и АФ**

Соединение	рН		λ, нм	lgK _p	lgβ _k	ε·10 ⁻⁴	Рабочий диапазон, мкг/мл
	Образования и экстракции	Оптимальная					
W-ДФ-АФ ₁	1.8-5.5	3.7-4.8	470	6.5	8,2	2,66	0.30-12
W-ДФ-АФ ₂	1.9-5.8	3.9-5.1	475	6.6	8,4	2,75	0.30-12
W-ДФ-АФ ₃	1.8-5.7	3.8-5.0	478	6.8	8,5	2,84	0.30-12
W-ДФ-АФ ₄	1.8-5.4	3,2-4,7	476	4.5	8,0	2,54	0.25-12
W-ДФ-АФ ₅	1.8-5.5	3,3-4,8	480	4.5	7,9	2,65	0.25-12
W-ДФ-АФ ₆	1.8-5.5	3,5-4,5	485	4.3	7,8	2,76	0.30-12
W-ДФМФ-АФ ₁	1.6-5.2	4,0-5,1	476	6.7	9.8	2,73	0.25-12
W-ДФМФ-АФ ₂	1.6-5.3	4,2-5,2	479	6.9	9.8	2,83	0.25-12
W-ДФМФ-АФ ₃	1.6-5.3	3,9-5,2	480	6.9	9.9	2,92	0.25-14
W-ДФМФ-АФ ₄	2,0-5,6	4,2-5,3	480	4.7	9.2	2,85	0.25-12
W-ДФМФ-АФ ₅	2,2-5,7	4,3-5,4	485	4.8	9.1	2,93	0.25-14
W-ДФМФ-АФ ₆	2,4-5,7	4,5-5,5	490	4.8	9.2	2,95	0.20-14
W-ДФТФ-АФ ₁	2.4-5.9	4.2-5.2	480	6.8	10.7	3.72	0.20-12
W-ДФТФ-АФ ₂	2.5-6.0	4.4-5.4	485	6.9	10.6	3.90	0.25-12
W-ДФТФ-АФ ₃	2.5-6.1	4.4-5.3	490	7.1	10.6	3.98	0.25-12
W-ДФТФ-АФ ₄	2.5-6.2	4.4-5.5	486	5.2	10.3	3.58	0.20-14
W-ДФТФ-АФ ₅	2.6-6.4	4.6-5.6	490	5.2	10.1	3.61	0.25-14
W-ДФТФ-АФ ₆	2.7-6.8	4.5-5.8	492	5.3	10.1	3.65	0.25-16

Влияние посторонних ионов. Для оценки применимости экстрактов РЛК для разделения и определения вольфрама изучено мешающее влияние посторонних ионов. Избирательность спектрофотометрического определения вольфрама в виде W-ДФМФ-АФ₃ представлена в табл. 2. Установлено, что большие количества щелочных, щелочноземельных элементов, РЗЭ, F⁻, Cl⁻, Br⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻ и C₂O₄²⁻ не мешают определению вольфрама. Мешающее влияние Fe (III) устраняли тиогликолевой кислотой, Ti(IV) – аскорбиновой кислотой, Cu(II) – тиомочевинной, а

Mo(VI) и Nb(V) – оксалат-ионом. При использовании 0,01М раствора ЭДТА определению не мешают Ti(IV), V(IV), Nb(V), Ta(V), Mo(VI) и Fe(III).

Экстракты ионных ассоциатов вольфрама подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0,05 – 3,2 мкг/мл. Уравнений градуировочных графиков рассчитывали методом наименьших квадратов. На основании уравнений градуировочных графиков рассчитывали предел фотометрического обнаружения и предел количественного определения вольфрама в виде ионных ассоциатов [6, с. 250].

Таблица 2

Влияние посторонних ионов на определение вольфрама с ДТМФ и АФ₅.**(взято 30 мкг W(VI), n=3, P=0,95)**

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено, мкг	S _r
Co(II)	50		30,2	0,02
Ni(II)	45		29,8	0,04
Fe(II)	200		29,6	0,05
Cd(II)	200		30,3	0,04
Al(III)	180		29,6	0,03
Fe(III)	50	Тиогликолевая кислота	30,2	0,05
Zr(IV)	50		29,8	0,03
Cu(II)	25	Тиомочевина	30,1	0,05
Hg(II)	40		30,4	0,06
Ti(IV)	30	Аскорбиновая кислота	29,8	0,04
V(IV)	20		29,6	0,03
Mo(VI)	10	ЭДТА	30,4	0,04
Cr(III)	120		29,8	0,04
Nb(V)	50	C ₂ O ₄ ²⁻	29,9	0,03
Ta(V)	50	Аскорбиновая кислота	29,6	0,06
UO ₂ ²⁺	40		30,3	0,05

Экстракты ионных ассоциатов вольфрама подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0,05-3,2 мкг/мл. Уравнения градуировочных графиков рассчитывали методом наименьших квадратов. На основании градуировочных графиков рассчитывали предел фотометрического обнаружения и предел количественного определения вольфрама в виде РЛК [9, с. 250]. Константы устойчивости РЛК рассчитаны методом пересечения кривых [3, с. 200]. В табл. 3

приведены некоторые аналитические характеристики методик определения вольфрама. Также приведены данные (табл. 4), позволяющие сравнить аналитические характеристики методик определения вольфрама с некоторыми уже известными [4, с. 126; 16, с. 297] методиками. Как видно, предлагаемые нами экстракционно-фотометрические методы по спектральным свойствам превосходят существующие методы.

Таблица 3

Аналитические характеристики ионных ассоциатов W- ДТМФ-АФ

Аналитические характеристики	АФ ₁	АФ ₂	АФ ₃
Уравнение градуировочных графиков	0,015 + 0,139 x	0,012 + 0,145 x	0,025 + 0,142x
Коэффициент корреляции (n = 9)	0.9925	0.9835	0.9828
Соблюдение закона Бера, мкг/мл	0.05-2.4	0.05-2.4	0.05-2.8
Предел обнаружения, нг·см ⁻³	12	11	10
Предел количественного определения, нг·см ⁻³	39	36	33
Чувствительность, нг·см ⁻²	6.7	6.5	6.3

Таблица 4

Сравнительные характеристики методик определения вольфрама

Реагент	pH(растворитель)	λ, нм	ε·10 ⁻⁴	Область подчинения закону Бера (мкг/мл)
Толуол-3,4-дитиол	1,5-2,0(хлороформ)	640	1,92	
8-Меркаптохинолин	0,5-3,0(изобутанол-хлороформ(1:1))	412	0,367	≤4
8-Оксихинолин	4,4(хлороформ)	363	0,64	
ДТМФ+АФ ₃	3,9-5,2(хлороформ)	480	2,92	0,05-2,8
ЧТБФ+АФ ₆	4,5-5,8(хлороформ)	492	3,65	0,05-3,2

Определение вольфрама в почве. Разработанные методики определения вольфрама применены для определения его в навеске почвы светлокаштанового цвета, взятой из прикаспийской зоны (табл. 5).

Тонко растертую в агатовой ступке навеску (0,5 г) прокаливали в муфельной печи в течение 3 час. После охлаждения навеску обрабатывали и растворяли в графитовой чашке при температуре 50-60⁰ С смесью 16 мл конц HF, 5 мл конц HNO₃ и 15 мл конц. HCl. С целью удаления избытка HF 3 раза добавляли в раствор по 8 мл конц. HNO₃ и выпаривали каждый раз до 5-6 мл. После этого раствор переводили в мерную колбу объемом 100 мл и объем доводили до метки дистиллированной водой. Отбирали аликвотную часть полученного раствора, переносили в

делительную воронку, добавляли 1 М NaOH до получения pH 4 и 2,0 мл 0,01 М ДФ. После тщательного перемешивания прибавляли 2,2 мл 0,01 М АФ. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а общий объем – до 25 мл дистиллированной водой. Смесь встряхивали 5 мин. После расслаивания фаз светопоглощение экстрактов измеряли на КФК-2 при 490 нм в кювете с толщиной 0,5 см. Содержание вольфрама находили по градуировочному графику. Разработанные методики определения содержания вольфрама в почвах контролировали широкоприменяемыми методами, 8-оксихинолиновым и 8-меркаптохинолиновым. Результаты определения вольфрама в почве свидетельствуют о достаточной надежности предлагаемых методик.

Таблица 5

Результаты определения вольфрама в почве (глубина разреза 10-20 см, n=6, P=95)

Метод	$\bar{X}, \% \cdot 10^4$	$S \cdot 10^5$	S_r	$\bar{X} \pm \frac{t_P \cdot S}{\sqrt{n}} \cdot 10^4$
Образец 1				
8-Меркаптохинолин	0,463	0.28	0,06	(0,463±0,030)
8-Оксихинолин	0,462	0.23	0,05	(0,462±0,025)
ДТМФ+АФ ₁	0,430	0.13	0,03	(0,430±0,014)
ДТБФ+АФ ₂	0,439	0.18	0,04	(0,439±0,018)
Образец 2				
8-Меркаптохинолин	0,530	0.26	0,05	(0,530±0,028)
8-Оксихинолин	0,524	0.31	0,06	(0,524±0,033)
ДТФ+АФ ₃	0,463	0.14	0,03	(0,463±0,015)
ДТМФ+АФ ₃	0,471	0.10	0,02	(0,471±0,011)

Определение вольфрама в сталях. Навеску стали (1г) растворяли в соляной кислоте (1:1). Добавляли несколько капель HNO₃. После растворения добавляли 60 мл горячей воды и 5 мл HCl (1:1) и кипятили в течение 5 мин. Полученный осадок H₂WO₄ фильтровали через фильтровальную бумагу с синей лентой. Осадок промывали дистиллированной водой до исчезновения Cl⁻ ионов. H₂WO₄ растворяли в растворе 0,5 М NaOH. После охлаждения переносили в колбу емкостью 50 мл и разбавляли водой до метки. Отбирали аликвотную часть полученного раствора, переносили в делительную воронку, добавляли 0,1

М HCl до получения pH 4 и 2,2 мл 0,01 М ДФ. После тщательного перемешивания прибавляли 2 мл 0,01 М АФ). Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а общий объем – до 25 мл дистиллированной водой. Смесь встряхивали 5 мин. После расслаивания фаз светопоглощение экстрактов измеряли на КФК-2 при 490 нм в кювете с толщиной 0,5 см. Содержание вольфрама находили по градуировочному графику. Как видно из результатов экспериментов (табл. 6) определения вольфрама в стали, последние свидетельствуют о достаточной надежности предлагаемых методик.

Таблица 6

Результаты определений вольфрама в стали (сталь 339, W-0,183%). n=6, P=0,95.

Метод	$\bar{X}, \%$	S	S_r	$\bar{X} \pm \frac{t_P \cdot S}{\sqrt{n}}$
Толуол-3,4-дитиол	0,186	0.011	0,06	0,186±0,012
ДТБФ+АФ ₁	0,182	0.0091	0,05	0,182±0,010
ДТБФ+АФ ₂	0,181	0.0072	0,04	0,181±0,010

ЛИТЕРАТУРА

1. Вердизаде Н.А. и др. 2-окси-5-хлортиофенол как новый аналитический реагент для определения ванадия (V), молибдена и вольфрама // Журнал аналитической химии. 1997. Т.52. № 10. С. 1042–1046.
2. Беллами Л. Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во Иностранной литературы, 1963. 592 с.
3. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. М.-Л.: Химия, 1986. 432 с.
4. Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А., Аналитическая химия вольфрама. М.: Наука, 1976. 239с.
5. Вердизаде Н.А., Магеррамов А.М., Кулиев К.А. Экстракционно-спектрофотометрическое определение ванадия 2,6-дителиол-4-трет-бутилфенолом и аминофенолами // Журнал аналитической химии. 2011. № 12. С. 1276–1281.
6. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия (физико-химические методы анализа). М.: Высшая школа, 1991. 256 с.
7. Иванов В.М., Дегтерев М.Ю. Фотометрические и цветометрические характеристики комплексов вольфрама (VI) с о,о'-диоксиазосоединениями // Вестн. Московского университета. Серия 2 «Химия». 2001. Т. 42. № 2. С. 270–272.
8. Изучение реакции комплексообразования вольфрама (VI) с 2,6-дителиол-4-метилфенолом и ароматическими аминами / Магеррамов А.М. и др. // European Journal of Analytical and Applied Chemistry. 2015. № 1. С. 35–43.
9. Изучение реакции комплексообразования титана (IV) с 2,6-дителиол-4-трет-бутилфенолом и 2 (N, N-диметиламинометил)-4-хлорфенолом / Вердизаде Н.А. и др. // Успехи синтеза и комплексообразования: тезисы докладов третьей всероссийской (с международным участием) научной конференции (г. Москва, 21-25 апреля 2014 г.). М.: РУДН, 2014. С. 115.
10. Комплексные соединения в аналитической химии: теория и практика применения / Ф. Умланд и др. М.: Мир, 1975. 531 с.
11. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1964. 401 с.
12. Кулиев К.А. Изучение реакции комплексообразования молибдена (VI) и вольфрама(VI) с 2,6-дителиол-4-алкилфенолами и гидрофобными аминами // Вестник СПбГУ. Серия 4. 2015. Т. 2 (60) № 2. С. 173–183.
13. Кулиев К.А., Вердизаде Н.А., Абаскулиева У.Б. Спектрофотометрическое исследование комплексов титана (IV) с 2,6-дителиол-4-третбутилфенолом и аминофенолами // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2011. № 10. С. 31–35.
14. Кулиев К.А., Вердизаде Н.А., Абаскулиева У.Б. Спектрофотометрическое определение титана с 2,6-дителиол-4-третбутилфенолом и гидрофобными аминами // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2012 Т. 55, № 9. С. 22–27.
15. Кулиев К.А., Халилова Н.Г., Агаев Ф.А. Экстракция ванадия с применением 2,6-дителиол-4-третбутилфенола в присутствии дифенил- и трифенилгуанидина // Азербайджанский химический журнал. 2011. № 1. С. 61–65
16. Марченко З., Бальцежак М.К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.
17. Назаренко В.А. Взаимодействие ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // Труды комиссии по аналитической химии АН СССР. Т. 17: Органические реагенты в теоретическом анализе. М.: Наука, 1969. С. 3–21.
18. Назаренко В.А., Бирюк Е.А. Исследование химизма реакций ионов многовалентных

- элементов с органическими реагентами // Журнал аналитической химии. 1967. Т. 22, № 1. С. 57–64.
19. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
 20. Новый вариант окситиофенолятного определения титана / Вердизаде Н.А. и др. // Химический анализ: тезисы докладов Всероссийской конференции (32-я годовичная сессия Научного совета РАН по аналитической химии, г. Москва, 21-25 апр. 2008 г.). М.: ИОНХ. 2008. С. 97.
 21. О химизме взаимодействия ионов галлия с некоторыми сульфогаллеинами / Ахмедли М.К. и др. // Журнал неорганической химии. 1974. Т. 19, № 8. С. 2007–2012.
 22. Joginder R., Baweja R.K., Sushil Kumar. Spectrophotometric determination of tungsten (VI) after extraction of its 6-chloro-3-hydroxy-2-phenyl-4-oxo-4H-1-benzopyran complex into chloroform // Arch. Appl. Sci. Res. 2013. V. 5 (№ 3). pp. 81-89.
 23. Lekova V.D., Gavazov K.B., Dimitrov A.N. Application of a ternary complex of tungsten (VI) with 4-nitrocatechol and thiazolyl blue for extraction-spectrophotometric determination of tungsten // Chemical Papers (Institute of chemistry, Slovak academy of sciences). 2006. Volume 60, Issue 4. Pp. 283–287.
 24. Rameshwar Dass and Anil Kumar. Extractive spectrophotometric determination of molybdenum (VI) using 3-hydroxy-2-(4-methoxyphenyl)-6-propionyl-4H-chromen-4-one as a new reagent // Indian Journal of Chemistry. 2004. V. 43 A. pp. 576–578.

REFERENCES

1. Verdizade N.A. 2-oksi-5-khlortiofenol kak novyi analiticheskii reagent dlya opredeleniya vanadiya (V), molibdena i vol'frama [2-hydroxy-5-chlorothiophenol as a new analytical reagent for the determination of vanadium (V), molybdenum and tungsten] // Zhurnal analiticheskoi khimii. 1997. vol. 52. no. 10. Pp. 1042-1046.
2. Bellami L.Dzh. Infrakrasnye spektry slozhnykh molekul [The infrared spectra of complex molecules]. М., Izd-vo Inostrannoi literatury, 1963. 592 p.
3. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. Prakticheskoe rukovodstvo po fotokolorimetricheskim i spektrofotometricheskim metodam analiza [A practical guide to photolorimetric and spectrophotometric methods of analysis]. М.-Л., Khimiya, 1986. 432 p.
4. Busev A.I., Ivanov V.M., Sokolova T.A. Analiticheskaya khimiya vol'frama [Analytical chemistry of tungsten]. М., Nauka, 1976. 239 p.
5. Verdizade N.A., Magerramov A.M., Kuliev K.A. Ekstraktsionno-spektrofotometricheskoe opredelenie vanadiya 2,6-ditiol-4-tret-butilfenolom i aminofenolami [Extraction-spectrophotometric determination of vanadium 2,6-dithiol-4-tertbutylphenol and aminophenols] // Zhurnal analiticheskoi khimii. 2011. no. 12. Pp. 1276–1281.
6. Dorokhova E.N., Prokhorova G.V. Analiticheskaya khimiya (fiziko-khimicheskie metody analiza) [Analytical chemistry (physicochemical methods of analysis)]. М., Vysshaya shkola, 1991. 256 p.
7. Ivanov V.M., Degterev M.YU. Fotometricheskie i tsvetometricheskie kharakteristiki kompleksov vol'frama (VI) s o,o'-dioksiazosozedineniyami [Photometric and chromaticity characteristics of complexes of tungsten (VI) with o,o'-dioxazo compounds] // Vestn. Moskovskogo universiteta. Seriya 2 «KHimiya». 2001. Tom 42 no 2. Pp. 270–272.
8. Magerramov A.M. Izuchenie reaksii kompleksobrazovaniya vol'frama (VI) s 2,6-ditiol-4-metilfenolom i aromaticheskimi aminami [The study of the complexation of tungsten (VI) with 2,6-dithiol-4-methylphenol and aromatic amines] // European Journal of Analytical and Applied Chemistry. 2015. no. 1. Pp. 35–43.

9. Verdizade N.A. Izuchenie reaktsii kompleksobrazovaniya titana (IV) s 2,6-ditiol-4-tret-butylfenolom i 2 (N, N-dimetilaminometil)-4-khlorfenolom [The study of the complexation of titanium (IV) with 2,6-dithiol-4-tretbutylphenol and 2-(N, N-dimethylamino)-4-chlorophenol] Uspekhi sinteza i kompleksobrazovaniya: tezisy dokladov tret'ei vserossiiskoi (s mezhdunarodnym uchastiem) nauchnoi konferentsii (g. Moskva, 21-25 aprelya 2014 g.) [Progress in the synthesis and complexation: abstracts of the third all-Russian (with international participation) scientific conference] (Moscow, April 21-25, 2014)]. M., RUDN, 2014. Pp. 115.
10. Umland F. et al. Kompleksnye soedineniya v analiticheskoi khimii: teoriya i praktika primeneniya [Complex compounds in analytical chemistry: theory and practice of application]. M., Mir, 1975. 531 p.
11. Korostev P. P. Prigotovlenie rastvorov dlya khimiko-analiticheskikh rabot [Preparation of solutions for chemical-analytical works]. M., Izd-vo AN SSSR, 1964. 401 p.
12. Kuliev K. A. Izuchenie reaktsii kompleksobrazovaniya molibdena (VI) i vol'frama(VI) s 2,6-ditiol-4-alkilfenolami i gidrofobnymi aminami [The study of the complexation of molybdenum (VI) and tungsten(VI) with 2,6-dithiol-4-alkyl phenols and hydrophobic amines] // Vestnik SPbGU. Seriya 4. 2015. vol. 2. no. 60. Pp. 173–183.
13. Kuliev K.A., Verdizade N.A., Abaskulieva U.B. Spektrofotometricheskoe issledovanie kompleksov titana (IV) s 2,6-ditiol-4-tretbutylfenolom i aminofenolami [Spectrophotometric study of complexes of titanium (IV) with 2,6-dithiol-4-tretbutylphenol and aminophenols] // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Ser. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. 2011. no. 10. Pp. 31–35.
14. Kuliev K.A., Verdizade N.A., Abaskulieva U.B. Spektrofotometricheskoe opredelenie titana s 2,6-ditiol-4-tret-butylfenolom i gidrofobnymi aminami [Spectrophotometric determination of titanium with 2,6-dithiol-4-tretbutylphenol and hydrophobic amines] // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Ser. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. 2012. vol. 55, no. 9. Pp. 22–27.
15. Kuliev K.A., Khalilova N.G., Agaev F.A. Ekstraktsiya vanadiya s primeneniem 2,6-ditiol-4-tretbutylfenola v prisutstvii difenil- i trifenilguanidina [Extraction of vanadium with the use of 2,6-dithiol-4-tretbutylphenol in the presence of diphenyl- and triphenylguanidine] // Azerbaidzhanskii khimicheskii zhurnal. 2011. no. 1. Pp. 61–65.
16. Marchenko Z., Bal'tsezhak M.K. Metody spektrofotometrii v UF i vidimoi oblastiakh v neorganicheskom analize [Methods of spectrophotometry in UV and visible regions in inorganic analysis]. M., BINOM. Laboratoriya znaniy, 2007. 711 p.
17. Nazarenko V.A. Vzaimodeistvie ionov mnogovalentnykh elementov s organicheskimi reagentami [The interaction of ions of polyvalent elements with organic reagents] Trudy komisii po analiticheskoi khimii AN SSSR. T. 17: Organicheskie reagenty v teoreticheskom analize [Proceedings of the Commission for analytical chemistry, USSR Academy of Sciences. Vol. 17: Organic reagents in the theoretical analysis]. M., Nauka, 1969. Pp. 3–21.
18. Nazarenko V.A., Biryuk E.A. Issledovanie khimizma reaktsii ionov mnogovalentnykh elementov s organicheskimi reagentami [The study of the chemistry of the reactions of ions of polyvalent elements with organic reagents] // Zhurnal analiticheskoi khimii. 1967. vol. 22. no. 1. Pp. 57–64.
19. Nakamoto K. IR and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. New Yor., Wiley, 1991. 432 p.
20. Verdizade N.A. Novyi variant oksitiofenolyatnogo opredeleniya titana [New variant oxydiphenylene determination of titanium] Khimicheskii analiz: tezisy dokladov Vserossiiskoi konferentsii (32-ya godichnaya sessiya Nauchnogo soveta RAN po analiticheskoi khimii, g. Moskva, 21-25 apr. 2008 g.) [Chemical analysis: abstracts of all-Russian conference (the 32nd annual session of Scientific Council of RAS on analytical chemistry, Moscow, 21-25 April, 2008)]. M., IONKH, 2008. Pp. 97.

21. Akhmedli M.K. O khimizme vzaimodeistviya ionovgalliya s nekotorymi sul'foftaleinami [About the chemistry of the interaction of Inovallee with some sulfophthalein] // Zhurnal neorganicheskoi khimii. 1974. vol. 19, no. 8. Pp. 2007–2012.
22. Joginder R., Baweja R.K., Sushil Kumar. Spectrophotometric determination of tungsten (VI) after extraction of its 6-chloro-3-hydroxy-2-phenyl-4-oxo-4H-1-benzopyran complex into chloroform] // Arch. Appl. Sci. Res. 2013. vol. 5. no. 3. pp. 81-89.
23. Lekova V.D., Gavazov K.B., Dimitrov A.N. Chemical Papers (Institute of chemistry, Slovak academy of sciences). 2006. vol. 60, Issue 4. Pp. 283–287.
24. Rameshwar Dass, Anil Kumar Extractive spectrophotometric determination of molybdenum (VI) using 3-hydroxy-2-(4-methoxyphenyl)-6-propionyl-4H-chromen-4-one as a new reagent // Indian Journal of Chemistry. 2004. vol. 43A, Pp. 576–578.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кулиев Керим Аваз оглы – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической и физической химии Азербайджанского государственного педагогического университета; e-mail: Kerim.kuliev.69@mail.ru

Вердизаде Наилья Аллахверди кызы – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической и физической химии Азербайджанского государственного педагогического университета; e-mail: Kerim.kuliev.69@mail.ru

Алиев Султан Гашам оглы – кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии и технологии неорганических веществ Азербайджанского государственного университета нефти и промышленности; e-mail: Kerim.kuliev.69@mail.ru

Амануллаева Гюнель Исак кызы – кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии и технологии неорганических веществ Азербайджанского государственного университета нефти и промышленности; e-mail: Kerim.kuliev.69@mail.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Kerim Kuliyeve Avaz – candidate of chemical sciences, assistant professor of the Department of Analytical and Physical Chemistry at the Azerbaijan State Pedagogical University; e-mail: Kerim.kuliev.69@mail.ru;

Verdizade Naila Allahverdi – doctor of chemical sciences, professor of the Department of Analytical and Physical Chemistry at the Azerbaijan State Pedagogical University; e-mail: Kerim.kuliev.69@mail.ru;

Aliev Sultan Gasham – candidate of chemical sciences, assistant professor of the Department of Chemical Engineering and Technology of Inorganic Substances at the Azerbaijan State Oil and Industry University; e-mail: Kerim.kuliev.69@mail.ru;

Amanullaeva Gunel Isaq gizi – candidate of chemical sciences, assistant of the Department of Chemical Engineering and Technology of Inorganic Substances at the Azerbaijan State Oil and Industry University; e-mail: Kerim.kuliev.69@mail.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Кулиев Керим Аваз оглы, Вердизаде Наиля Аллахверди кызы, Алиев Султан Гашам оглы, Амануллаева Гунель Исак кызы. Спектрофотометрическое исследование комплексов вольфрама(VI) с 2,6-дитиолфенолом и его производными в присутствии аминифенолов // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 2. С. 105-120.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-105-120

BIBLIOGRAPHIC REFERENCE

Kerim Kuliyeu Avaz, Verdizade Naila Allahverdi, Aliev Sultan Gasham, Amanullaeva Gunel Isaq gizi. Spectrophotometric study of the tungsten (vi) complexes with 2,6-dithiophenol and its derivatives in the presence of aminophenols // Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences. 2016. no 2. pp. 105-120.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-105-120