

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ВАНАДИЯ (V)

Л.Д.Курбатова, Д.И.Курбатов, М.И.Кодесс
Институт химии твердого тела УрО РАН
620219, Екатеринбург, Первомайская, 91

Методами ИК, ЯМР ^{31}P и электронной спектроскопии изучена экстракция ванадия(V) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой из водно-солевых сред. Определены оптимальные условия образования и экстракции ассоциата ванадия(V) с ди-2-этилгексилфосфорной кислотой. Установлен состав экстрагируемого комплекса ванадия(V), исследована его устойчивость (V) в органической фазе. Определены важнейшие химико-аналитические характеристики ($\varepsilon = 3,32 \cdot 10^4$, $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ нм}$).

Курбатова Людмила Дмитриевна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: координационная химия поливалентных элементов V-VI групп в растворах, экстракция.

Автор более 100 научных работ.

Курбатов Дмитрий Иванович - доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: электроаналитическая химия, химически модифицированные электроды, спектрофотометрия.

Автор более 250 работ.

Кодесс Михаил Исаакович - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН.

Область научных интересов: ЯМР-спектроскопия органических и неорганических соединений.

Автор 110 научных работ.

Экстракционно-фотометрический метод применяется при анализе сложных смесей, когда нужно определить малые количества одних элементов в присутствии больших количеств других, при определении примесей в присутствии основных компонентов, а также в тех случаях, когда непосредственное определение интересующего элемента в смеси связано с большими трудностями. При экстракции малых количеств определяемого элемента происходит не только его выделение, но и концентрирование, поэтому экстракционно-фотометрические методы являются высокочувствительными и достаточно селективными. Исследования последних лет показали, что более высокая чувствительность и специфичность определения достигается при использовании смешанно-лигандных соединений и ионных ассоциатов.

Целью настоящей работы является исследование возможности использования ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в качестве реагента для экстракционно-фотометрического определения ванадия(V): определение оптимальных условий образования и экстракции ассоциата ванадия (V) с Д2ЭГФК, его состава, устойчивости и важнейших химико-аналитических характеристик.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили при температуре 25°C. Исходный раствор ванадия(V) 0.5 М готовили из дважды перекристаллизованного метаванадата натрия марки "хч". Необходимый солевой фон создавали с помощью 1 М раствора сульфата натрия марки "хч". Для создания необходимого рН раствора применяли 0.01 М раствор серной кислоты марки "хч". Концентрацию ванадия в водных растворах определяли титриметрически [1]. Содержание ванадия в органической фазе рассчитывали по разности концентраций в водном растворе до экстракции и после нее. Ди-2-этилгексилфосфорную кислоту предварительно очищали от моно-2-этилгексилфосфорной кислоты, обрабатывая ее раствором карбоната натрия и затем отмывая разбавленной серной кислотой и водой. Ванадий (V) экстрагировали Д2ЭГФК и ее 1.5 М раствором в n-гексане при соотношении водной и органической фаз v_0 : $v_0 = 1$:1. Перемешивание фаз осуществляли путем встряхивания делительных воронок емкостью 250 мл в течение 3-5 мин. Инфракрасные спектры экстрактов ванадия(V) Д2ЭГФК и чистой Д2ЭГФК регистрировали на спектрофотометре "Specord 75 IR" в области 400-4000 см^{-1} . Исследуемые растворы помещали между пластинами KRS-6. Электронные спектры экстрактов ванадия (V) Д2ЭГФК записывали на спектрометре "Specord UV VIS" в области 13000-30000 см^{-1} в кюветках с толщиной поглощающего слоя $l=0.1$ см. Спектры ЯМР высоко разрешения ^{31}P (32,35 МГц) записывали на спектрометре "Tesla BS-587A" при комнатной температуре. В качестве внешнего эталона использовали раствор трифенилфосфиноксида в ацетоне- d_6 . Значения химического сдвига сигналов фосфора-31 в спектрах ЯМР ^{31}P ($\delta^{31}\text{P}$) затем пересчитывали относительно 85 %- ной H_3PO_4 , используя соотношение

$$\delta(\text{H}_3\text{PO}_4) = \delta(\text{Ph}_3\text{PO}) + 24.5 \text{ м.д.}$$

Концентрацию ионов водорода определяли с помощью рН-метра "ОР-208/1".

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

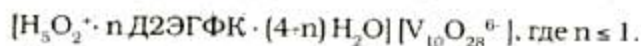
Предварительные исследования показали, что оптимальными условиями для экстракции являются рН 2.5-3.0 при времени контактирования 3-5 мин.

Для определения состава экстрагируемого комплекса нами записаны ИК-спектры чистой Д2ЭГФК и экстрактов ванадия (V) Д2ЭГФК. В ИК-спектрах экстрактов наряду с полосами Д2ЭГФК присутствуют полосы поглощения 1650, 1750, 2140 и 3390 см^{-1} , характерные для иона диокси-

ния. Согласно [2] обнаруженные нами полосы можно отнести к деформационным колебаниям молекул H_2O , связанных с H_5O_2^+ ; деформационным колебаниям группы OH_2 иона H_5O_2^+ ; деформационным и вибрационным колебаниям молекул H_2O , связанных с H_5O_2^+ ; и валентным колебаниям молекул H_2O , связанных с H_5O_2^+ соответственно. Полосы 1170, 1370 и 2900 см^{-1} , также характерные для иона H_5O_2^+ , частично перекрыты более интенсивными полосами Д2ЭГФК. Полоса поглощения $\text{P}=\text{O}$ связи ($\nu_{\text{P}=\text{O}}$) имеет максимум при 1225 см^{-1} . Поскольку выше было показано, что в экстрактах ванадия (V) присутствует ион диоксония, то смещение полосы $\text{P}=\text{O}$ связи в сторону низких частот можно объяснить образованием водородной связи иона диоксония с фосфорильной группировкой $\text{P}=\text{O}$. Это свидетельствует о том, что Д2ЭГФК экстрагирует ванадий(V) с образованием ионных ассоциатов. Для исключения возможности образования координационной связи $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{V}$ в экстрагируемом комплексе и подтверждения того, что Д2ЭГФК экстрагирует ванадий (V) в виде ионных ассоциатов, нами проведены дополнительные исследования методом ЯМР ^{31}P . В спектрах ЯМР ^{31}P экстракта ванадия (V) Д2ЭГФК из слабых растворов имеется уширенный синглетный сигнал с химическим сдвигом -0.2 м.д. ($\Delta 1/2 = 246 \text{ Hz}$), смещенный на 0.8 м.д. в сильное поле относительно сигнала экстракта Д2ЭГФК из слабокислого раствора серной кислоты, что обусловлено сольватацией иона диоксония молекулами воды и экстрагента и свидетельствует об отсутствии координации Д2ЭГФК к ванадию.

Для определения числа молекул Д2ЭГФК, сольватирующих ион диоксония, нами применен метод насыщения органической фазы. Из полученной изотермы экстракции следует, что удельная емкость органической фазы составляет десять молей ванадия на одну молекулу экстрагента или, с учетом ионного состояния ванадия (V) в исследуемой области, одна молекула декаванадат-иона приходится на одну молекулу экстрагента. Следовательно, метод насыщения органической фазы позволяет не только установить количество сольватирующих молекул экстрагента в составе комплекса, но и сделать предварительный вывод о том, что ванадий (V) входит в состав экстрагируемого комплекса в виде декаванадат-иона. Это подтверждается и результатами ИК-спектроскопических исследований экстрактов ванадия (V), хотя применение последнего для идентификации ионной формы ванадия(V) в составе экстрагируемого комплекса осложняется

присутствием в ИК-спектре Д2ЭГФК интенсивной полосы Р-О-С - связи при 1030 см^{-1} . Однако при высоких концентрациях ванадия (V) наблюдается уширение полосы поглощения 1030 см^{-1} в сторону низких частот и появление плеча с частотой $\approx 960 \text{ см}^{-1}$ и плеча $\approx 920 \text{ см}^{-1}$. Сравнительный анализ ИК-спектра экстракта ванадия (V) Д2ЭГФК и имеющихся в литературе ИК-спектров диоксокатиона ванадия (V) и декаванадат-ионов [3, 4] позволяет полосы слабой интенсивности ≈ 960 и $\approx 920 \text{ см}^{-1}$ отнести к двум видам связи ванадия с концевыми атомами кислорода f- и g-типа декаванадат-иона. Таким образом, спектроскопические исследования позволяют установить, что Д2ЭГФК экстрагирует ванадий (V) с образованием ионных ассоциатов, в которых анионом является декаванадат-ион. С учетом того, что ион диоксония имеет координационное число, равное четырем [2], состав экстрагируемых комплексов можно представить в виде



Сравнение электронных спектров поглощения экстракта ванадия (V) Д2ЭГФК, чистой Д2ЭГФК и n-гексана показывает, что в видимой области спектра экстракта ванадия (V) Д2ЭГФК отсутствуют полосы поглощения Д2ЭГФК и n-гексана. В электронном спектре экстракта ванадия (V) Д2ЭГФК имеется лишь одна полоса при 24000 см^{-1} , которую можно отнести к полосам с переносом заряда. Других полос, в частности полосы 13500 см^{-1} , в исследуемом спектре не наблюдается, что указывает на отсутствие ванадия (IV) в свежеприготовленном экстракте ванадия (V) Д2ЭГФК. Спектр

экстракта остается неизменным в течение четырех с половиной часов, после чего наблюдается едва заметное увеличение оптической плотности в области $13000 - 14000 \text{ см}^{-1}$, что, по-видимому, связано с частичным восстановлением ванадия (V). Через двое суток с момента приготовления экстракта в электронном спектре наблюдается полоса в области 13500 см^{-1} , которая обусловлена d-d-переходами ванадия (IV).

Проведенные исследования показали, что Д2ЭГФК экстрагирует ванадий (V) с образованием ассоциата, который не разрушается в органической фазе в течение четырех с половиной часов. Затем начинается постепенное восстановление ванадия (V) до ванадия (IV).

Важнейшим параметром фотометрического определения элемента является диапазон концентраций, в котором зависимость оптической плотности от концентрации остается линейной. В найденных нами оптимальных условиях зависимость оптической плотности от концентрации подчиняется закону Бутера-Ламберта-Бера в интервале концентраций $0.3 - 12.0 \text{ мкг/мл}$, а молярный коэффициент поглощения соответствует величине $\epsilon = 3.32 \cdot 10^4$.

Таким образом, в результате проведенного исследования изучена экстракция ванадия (V) Д2ЭГФК. Определен состав, устойчивость экстрагируемого комплекса, его спектрофотометрические и химико-аналитические характеристики, что позволило рекомендовать Д2ЭГФК в качестве реагента для экстракционно-фотометрического определения ванадия (V) ($\epsilon = 3.32 \cdot 10^4$, $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ нм}$, $\text{pH} = 2.5 - 3.0$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ляликов Ю.С., Сакунов В.И., Ткаченко Н.С. Анализ железных и марганцевых руд. М.: Металлургия, 1954. 174 с.
2. Стоянов Е.С. Теория и практика экстракционных методов. М.: Наука, 1985. С.69.
3. Кристаллическая структура тетрагидрата депротонированного декаванадата цезия $\text{Cs}_2[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]4 \text{H}_2\text{O}$ // Татьяна И.В., Сергиенко В.С., Заболотских А.В., Торченкова Е.А. // Координац. химия. 1987. Т.13, вып.5. С.680-688.
4. Заболотских А.В., Татьяна И.В., Торченкова Е.А. ИК-спектроскопическое изучение депротонированного декаванадата цезия $\text{Cs}_2[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]4 \text{H}_2\text{O}$ // Координац. химия. 1987. Т.13, вып. 10. С.1362-1368.

* * * * *