

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН
ЕВРАЗИЙСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Л.Н. ГУМИЛЕВА

На правах рукописи

ТОСМАГАНБЕТОВА КУЛЬДИ СУЛЕЙМЕНОВНА

**Экстракция серебра(І) семикарбазидами в расплаве стеариновой
кислоты и его определение в полиметаллических рудах методом
твердофазной спектроскопии**

Специальность

02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Досмагамбетова С. С.

Астана – 2017

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	12
1.1 Физико-химические характеристики серебра и ее соединений.....	12
1.2 Экстрагенты селективного извлечения серебра(I).....	12
1.2.1 Теоретические основы выбора экстрагентов серебра (I)	13
1.2.2 Экстракция серебра(I) серусодержащими органическими соединениями.....	14
1.2.3 Экстракция серебра(I) серу-, азотсодержащими органическими соединениями.....	19
1.2.4 Экстракция серебра(I) азотсодержащими органическими соединениями	22
1.3 Методы определения серебра(I).....	31
1.4 Образцы твердофазной спектроскопии	52
2 Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	60
2.1 Реагенты, аппаратура и техника эксперимента.....	60
2.2 Методы контроля экстракции ионов серебра (I).....	62
2.2.1 Методика определения ионов серебра(I) и сопутствующих элементов атомно-абсорбционной спектроскопией.....	63
2.2.2 Экстракционно - фотометрическое определение серебра (I) с дитизоном.....	66
Глава 3. ЭКСТРАКЦИЯ СЕРЕБРА(I) В СИСТЕМЕ ВОДНЫЙ РАСТВОР - РАСПЛАВ СМЕСИ АМИДА И СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ.....	68
3.1 Система водный раствор - тиосемикарбазид в расплаве стеариновой кислоты.....	68
3.1.1 Влияние продолжительности контакта фаз.....	68
3.1.2 Влияние температуры.....	69
3.1.3 Влияние соотношения объемов органической и водной фаз.....	70
3.1.4 Влияние кислотности водной фазы.....	70

3.1.5 Влияние концентрации металла.....	72
3.1.6 Влияние концентрации тиосемикарбазида.....	73
3.1.7 Влияние сопутствующих элементов.....	73
3.2 Система водный раствор - гидрохлорид семикарбазида в расплаве стеариновой кислоты.....	78
3.2.1 Влияние температуры, продолжительности контакта, соотношения объемов фаз.....	78
3.2.2 Влияние кислотности водной фазы.....	79
3.2.3 Влияние концентрации металла.....	81
3.2.4 Влияние концентрации гидрохлорида семикарбазида.....	81
3.2.5 Влияние сопутствующих элементов.....	81
3.3 Определение состава экстрагирующихся соединений	84
3.3.1 Методы сдвига равновесия и молярных соотношений.....	86
3.3.2 Методика синтеза соединения серебра(I) с тиосемикарбазидом.....	88
3.3.3 Методика синтеза соединения серебра(I) с семикарбазидом.....	88
3.3.4 Метод рентгенофазового анализа.....	89
3.3.5 Метод ИК – спектроскопии.....	91
Глава 4. РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ СРАВНЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА(I) МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	97
4.1 Нахождение оптимальных условий определения серебра(I) в твердых экстрактах смеси амида и стеариновой кислоты методом твердофазной спектроскопии.....	97
4.2 Практическое применение результатов исследований.....	106
4.3 Экстракционно - твердофазно - спектроскопическое определение серебра(I) в стандартных образцах полиметаллических руд.....	106
ВЫВОДЫ.....	110
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	113
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	115

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	132
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	133
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.....	134
ПРИЛОЖЕНИЕ 4.....	135
ПРИЛОЖЕНИЕ 5.....	136
ПРИЛОЖЕНИЕ 6.....	137

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

Для аналитического контроля содержания серебра(I) в различных объектах окружающей среды применяют различные методы. Среди них наибольшее применение находят фотометрические методы, характеризующиеся высокой чувствительностью, точностью, простотой используемого оборудования. Для повышения селективности и концентрирования чаще применяют предварительную экстракцию жидкими органическими растворителями.

Использование экстракции легкоплавкими органическими веществами (ЛОВ) позволяет заменить токсичные, летучие и пожароопасные жидкие растворители на экологически безопасные с одновременным повышением селективности и степени экстракции веществ. Возможность использования легкоплавких органических веществ, в частности 8-оксихинолина, для экстракционного выделения ионов металлов из твердых веществ была установлена Файглем. Полученные результаты были применены для качественной идентификации ряда катионов. Эта система нашла свое развитие в работах российских ученых Кузнецова В.И., Лобанова Ф.И. и ряда казахстанских ученых. Результаты их исследований применены для количественных определений содержаний ионов ряда металлов.

Японские химики в 1976 году, применив метод твердофазной спектроскопии (ТСФ), впервые обнаружили прямопропорциональную зависимость между содержанием иона в растворе и светопоглощением твердой фазы.

На основе комбинирования твердофазной спектроскопии и сорбции комплексов с органическими реагентами на твердой фазе рядом авторов разработаны методы определения многих элементов. Образцы на основе сорбентов не удовлетворяют требованиям гомогенного распределения определяемых компонентов и плотности поверхности и, кроме того,

характеризуются длительностью пробоподготовки из-за высоких флотационных свойств, применяемых сорбентов.

Комбинирование твердофазной спектроскопии с экстракцией легкоплавкими экстрагентами позволяет устранить недостатки применения сорбентов с одной стороны, и фотометрии жидких проб с другой, сохраняя при этом неоспоримые преимущества последней, как высокая чувствительность, избирательность.

Применение легкоплавких органических веществ позволяет исключить матричные эффекты за счет высокой гомогенности экстрактов. Образцы на основе легкоплавких экстрагентов характеризуются идентичностью (или близостью) состава с составом анализируемых образцов и могут быть использованы в качестве твердых образцов сравнения для непосредственного определения методом твердофазной спектроскопии в течение длительного времени (до нескольких лет), что является важной предпосылкой для решения актуальной аналитической проблемы приготовления стандартных образцов.

Несмотря на целесообразность использования легкоплавких экстрагентов для разработки комбинированных методов определения серебра(I) на основе экстракции и твердофазной спектроскопии, работы в этом направлении отсутствуют.

Поэтому проведение научных исследований в этом направлении представляется актуальным.

Степень разработанности диссертационной работы

В работе проведен анализ сведений о современном состоянии исследований в области экстракции ионов серебра(I), рассмотрены теоретические основы выбора селективных экстрагентов, перспективы применения смесей реагентов на основе азот-, серусодержащих реагентов и легкоплавких экстрагентов.

Недостаточная изученность закономерностей экстракции ионов серебра(I) амидами в расплаве высших карбоновых кислот, возможностей разработки образцов твердофазной спектроскопии, удовлетворяющих требованиям

гомогенного распределения определяемых компонентов, точности, воспроизводимости результатов делает целесообразными исследования в этом направлении.

В диссертационной работе разработан комбинированный метод определения ионов серебра(I) в многоэлементных объектах окружающей среды на основе систематических исследований его экстракции семикарбазидами в расплаве стеариновой кислоты и определения методом твердофазной спектроскопии непосредственно в твердых экстрактах. Оценены метрологические характеристики методики и проведены испытания на реальных объектах.

Объекты исследований: химия экстракционных систем.

Предмет исследований: экстракция ионов серебра(I) семикарбазидами в расплаве высших карбоновых кислот.

Цель работы – исследование закономерностей экстракции серебра(I) семикарбазидами в расплаве стеариновой кислоты и его определение в полиметаллических рудах методом твердофазной спектроскопии.

Задачи работы:

- изучение экстракции и определение оптимальных условий количественного извлечения серебра(I) из водных растворов расплавом стеариновой кислоты, тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты, гидрохлоридом семикарбазида в расплаве стеариновой кислоты.
- установление состава экстрагируемых соединений серебра(I) и схемы экстракционных равновесий.
- разработка способа приготовления твердых образцов для определения серебра(I) методом твердофазной спектроскопии.
- разработка экстракционно - твердофазно - спектроскопического метода определения серебра(I).

Научная новизна работы

- изучены новые экстракционные системы для извлечения и концентрирования серебра(I).

– впервые установлены закономерности экстракции серебра(I) расплавом стеариновой кислоты, тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты, гидрохлоридом семикарбазида в расплаве стеариновой кислоты и найдены оптимальные условия количественной экстракции серебра(I) и его отделения от сопутствующих элементов.

– впервые установлены закономерности комплексообразования в расплаве индивидуальной стеариновой кислоты и смесей амида и стеариновой кислоты, предложены вероятные схемы экстракционных равновесий в указанных системах.

– разработан способ приготовления твердых образцов для определения серебра(I) методом твердофазной спектроскопии.

– предложен метод определения ионов серебра(I), основанный на предварительной экстракции легкоплавким экстрагентом и последующем определении ионов металла методом твердофазной спектроскопии.

Теоретическая значимость заключается в расширении и углублении теоретических представлений об экстракции серебра(I) семикарбазидами в расплаве стеариновой кислоты и существенном вкладе в теорию и практику экстракции и развития методов твердофазной спектроскопии.

Практическая значимость работы.

1. Данные по избирательности экстракции серебра (I), меди (II), цинка (II), свинца (II), железа(III) могут служить основой для разработки методик выделения и концентрирования ионов из различных многоэлементных объектов окружающей среды для последующего спектрального анализа твердых экстрактов.

2. Разработан новый способ химической пробоподготовки для твердофазной спектроскопии, обеспечивающий гомогенность распределения определяемого компонента, близость состава образцов с известным содержанием вещества с составом анализируемых образцов и позволяющий повысить точность анализа за счет селективного выделения серебра(I).

3. Разработан новый экстракционно - твердофазно - спектроскопический метод определения серебра(I), отличающийся высокой точностью, селективностью и чувствительностью и позволяющий проводить анализ стандартных образцов полиметаллических руд

Методология и методы диссертационного исследования

Методологической основой диссертационного исследования являлся системный комплексный подход к анализу современных проблем в области селективной экстракции ионов серебра(I) семикарбазидами в расплаве легкоплавких органических веществ и разработки на этой основе метода анализа многоэлементных объектов окружающей среды.

Методы исследования. Изучение экстракции выполняли с применением атомно-абсорбционного, фотометрического методов. Атомно-абсорбционное определение элементов проводили на атомно-абсорбционном спектрометре «КВАНТ-Z.ЭТА» («Кортек», Россия). В качестве защитного газа использовали аргон высокой чистоты. Фотометрический контроль экстракции серебра(I) проводили на спектрометре Spekol 1500 (analitikjena).

Спектры диффузного отражения и поглощения снимали на спектрофотометре Cary 100 Scan UV-Visible Spectrophotometer в виде таблеток диаметром 25мм, отлитых на стеклянной, обработанной спиртом поверхности. Количество ионов металла в органической фазе определяли непосредственно в твердых экстрактах путем измерения интенсивности поглощения и отражения, а также по разности концентрации ионов металла между исходной и оставшейся в водном растворе.

ИК-спектры стеариновой кислоты, тиосемикарбазида, семикарбазида, соединений серебра(I) в расплаве смесей семикарбазида в стеариновой кислоте и тиосемикарбазида в стеариновой кислоте сняты на спектрометре Specord 75 IR в виде суспензии с вазелиновым маслом и в таблетках с бромидом калия в области частот 3600-600 см⁻¹.

Рентгенографические исследования выполнялись на рентгеновском дифрактометре X'Pert PRO фирмы Philips. В качестве образцов для исследований использовались кольцевые образцы - свидетели, которые устанавливались в держатель дифрактометра плоских образцов. Рентгенограммы полного спектра в интервале углов $2\Theta = 5 - 120^{\circ}$ снимались с использованием медной рентгеновской трубки при напряжении 30 кВ и силе тока 10 мА. Шаг сканирования составлял 0,02 градуса, время измерения интенсивности дифрагированного излучения при этом шаге 1,0 секунда. Расшифровка рентгенограмм осуществлялась в полуавтоматическом режиме с помощью программного обеспечения X - Pert Quantifi и выбором кандидатов из базы данных, прилагаемой к дифрактометру.

Положения, выносимые на защиту

1. Экстракция серебра(I) из водных растворов расплавом стеариновой кислоты, тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты, гидрохлоридом семикарбазида в расплаве стеариновой кислоты в зависимости от различных факторов и определение оптимальных условия количественного извлечения ионов серебра(I).
2. Закономерности комплексообразования в системах с расплавами индивидуальных легкоплавких органических реагентов и их смесей с амидами и вероятные схемы экстракционных равновесий, спектроскопические характеристики комплексов.
3. Способ приготовления твердых образцов для определения серебра(I) методом твердофазной спектроскопии.
4. Метод экстракционно - твердофазно - спектроскопического определения серебра(I).

Личный вклад автора заключается в непосредственном выполнении работы, обработке, анализе данных и оформлении материалов их в виде научных публикаций и докладов на научных конференциях. Направление исследований, постановка задач и анализ результатов обсуждались с научным руководителем

Публикации результатов. По материалам диссертации опубликовано 14 печатных работ из них 5 статей в изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в области образования и науки МОН РК, 7 материалов международных научно практических конференций и 2 статьи в Известиях Томского политехнического университета.

Достоверность полученных результатов. По результатам исследований сделаны доклады на следующих всероссийских и международных конференциях: Химия и химическая технология: материалы I Международной Российско-Казахстанской конференции (Томск, 2011); Валихановские чтения-15, посвященной 20-летию Независимости Республики Казахстан: материалы Международной научно-практической конференции (Кокшетау, 2011); 4 International Workshop on Specialty Polymers for environment protection, oil industry, bio-, nanotechnology and medicine: материалы Международной научной конференции (Алматы, 2011); Теоретическая и экспериментальная химия: материалы II-ой Международной Казахстанско - Российской конференции по химии и химической технологии (Караганда, 2012); Theoretical and experimental chemistry: материалы Международной конференции (Караганда, 2014);

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 137 страницах и состоит из введения, 4 разделов, заключения, списка использованных источников из 139 наименований и шести приложений, содержит 23 рисунка, 30 таблиц.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Физико-химические свойства серебра и ее соединений

Серебро - пластичный, легко полирующийся металл белого цвета, обладает высокой отражательной способностью, электропроводностью и теплопроводностью.

Конфигурация валентных электронов атома серебра $4d^{10}5s^1$. Завершенность предпоследнего $4d$ – подуровня обуславливает химическую устойчивость. Атому серебра характерно высокое значение первой энергии ионизации 7,58 эВ. Серебро может проявлять степень окисления +1, +2, +3, но наиболее характерна степень окисления +1, что связано с относительно большой прочностью конфигурации $4d^{10}$. Соляная и разбавленная серная кислоты не действуют на металлическое серебро. В концентрированной и разбавленной азотной кислоте серебро растворяется с образованием нитрата.

Серебро(I) обладает высокой комплексообразующей способностью. Среди комплексных соединений важное значение в аналитической химии имеют аммиакаты, цианидные комплексы, известно много комплексных соединений с органическими реагентами.

1.2 Экстрагенты селективного извлечения серебра(I)

Органические реагенты в анализе неорганических веществ занимают особое место. Эти реагенты: а) лежат в основе избирательных методов; б) позволяют сочетать разделение и концентрирование следовых количеств компонентов; в) могут быть использованы в качестве маскирующих веществ. Органические реагенты проявляют высокую чувствительность и, как правило, являются комплексообразователями. Аналитическая избирательность реакции в целом определяется прочностью образующихся комплексов, а также свойствами комплексов. Основываясь на свойствах полученных комплексов можно говорить

о пригодности органического лиганда в той или иной области химического анализа. Последовательность констант прочности позволяет решать проблемы селективности. Центральные атомы и лиганды по устойчивости комплексных соединений классифицировались разными авторами. Сиджвик [2] подразделяет ионы металлов на три группы по прочности их комплексов с лигандами, содержащими донорные атомы кислорода и азота. Согласно данной классификации ионы серебра(I) относятся к третьей группе ионов металла. Высокочувствительные методы определения серебра(I) основываются на исследовании комплексных соединений серебра с разнолигандными экстрагентами (РЛК) [3].

1.2.1 Теоретические основы выбора экстрагентов серебра (I)

Одной из основных проблем аналитической химии, химической технологии является проблема селективного выделения веществ. Сложность решения этой проблемы связана с отсутствием в природе специфичных реагентов. Многие вещества проявляют схожие друг с другом физические и химические свойства. Поэтому при разработке методов контроля содержания веществ, получении чистых и особо чистых индивидуальных веществ химик неизбежно сталкивается с этой проблемой. Для решения этой проблемы применяют различные методы разделения веществ, среди которых методы осаждения, экстракции, сорбции. В силу простоты проводимых операций, применяемой аппаратуры, экспрессности самого процесса, возможности концентрирования веществ, автоматизации процесса преимущественным среди этих методов является метод экстракции. Благодаря этому экстракция применяется не только в аналитической химии, но и химической технологии органических и неорганических веществ, фармацевтической промышленности, в различных областях науки.

Разнообразие экстракционных систем определяется разнообразием возможностей выбора органических реагентов и экстрагентов образующихся соединений. Правильный выбор последних обеспечивает ожидаемые результаты селективного выделения, концентрирования, количественного извлечения. Эффективность экстракционной системы обеспечивается природой образующегося соединения, соответствием природы центрального иона и лиганда. Экстракционные системы классифицируют по различным признакам, среди которых важным является тип соединения. В экстракции выделяют координационно сольватированные, несольватированные, внутрикомплексные соединения, ионные ассоциаты(ионные пары). По природе донорного атома экстрагенты можно классифицировать как азот-, фосфор-, кислород- и серусодержащие. В экстракции ионов серебра(I) наибольшее значение имеют серусодержащие и азотсодержащие реагенты.

1.2.2 Экстракция серебра(I) серусодержащими органическими соединениями

Нейтральные серусодержащие органические соединения весьма перспективны для экстракции металлов, так как позволяют полно и избирательно извлекать халькофильные металлы, а также отделять их друг от друга. Наибольшее практическое значение приобрели тиоэфиры (органические сульфиды) и замещенные тиомочевины, среди других соединений много еще более перспективных соединений для аналитических целей.

Значительный рост интереса к серусодержащим экстрагентам обусловлен тем, что многие нейтральные серусодержащие соединения весьма доступны и дешевы, производятся в большом объеме, некоторые из них являются отходами нефтеперерабатывающих производств, многие из них входят в состав нефти, каменного угля, сланцев, продуктов их переработки, поэтому весьма доступны.

Недостатками ряда рассматриваемых экстрагентов служат их химическая неустойчивость, иногда трудности регенерации экстрагента и реэкстракции металлов. Последние два недостатка существенны при промышленном использовании экстракции, но в аналитической химии эти недостатки удается устранить.

Нужно подчеркнуть, что один и тот же реагент в разных условиях, при взаимодействии с разными металлами может выступать и как нейтральный донорно-активный лиганд, и как катионообменный, образующий соединения хелатного типа. Обозначить границу между двумя механизмами является сложным.

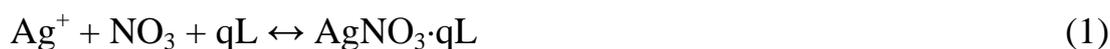
Экстракции нейтральными серусодержащими соединениями весьма интересны. Часто процесс осложняется не только окислительно-восстановительными взаимодействиями, но и гидролизом экстрагента или полимеризацией образующихся комплексов. Сложными оказались реакции, протекающие при извлечении серебра из азотнокислых растворов сульфидами. Групповой анализ на содержание сернистых соединений в нефти и нефтепродуктах указывает на присутствие сероводорода, элементарной серы, меркаптанов, алифатических, ароматических и смешанных сульфидов, дисульфидов, тиофанов, а также полициклических сульфидов с кольцами ароматической и нафтеновой структуры [4].

Большинство других нейтральных серусодержащих соединений, представляющих интерес для экстракции, в настоящее время синтезируют. Синтез относительно прост, а получаемые продукты достаточно дешевы и находят применение в различных отраслях.

Многих исследователей привлекала мысль опробовать эти реагенты для экстракции металлов. Выяснение механизма экстракции, поиск оптимальных условий селективного извлечения, разделения и концентрирования металлов представляются весьма актуальными.

За последнее время проведены довольно многочисленные исследования серосодержащих соединений как экстрагентов, позволяющих эффективно разделять и концентрировать металлы [5-8].

При экстракции серебра органическими сульфидами наибольший интерес представляют азотнокислые среды, механизм извлечения серебра (I) из которых всесторонне изучен в работах Михайлова, Торгова, Розана и других авторов [9-13]. Его можно описать следующим уравнением:



Особенностью экстракции является то, что в органической фазе могут образовываться сразу несколько сольватов. Так, при извлечении Ag(I) диалкилсульфидами сначала образуется комплекс $\text{AgL}_2(\text{NO}_3)$. По мере насыщения экстрагента серебром наряду с дисольватом экстрагируются также моносольват $\text{AgL}(\text{NO}_3)$, димер $[\text{AgL}_2(\text{NO}_3)]_2$ и ряд полимерных форм типа

$\text{Ag}_{q+2} \text{L}_{q+3} (\text{NO}_3)_{q+2}$. Однако как отмечено в работе [13], для полного описания изотерм экстракции, включая участки насыщения, учета только этих сольватов недостаточно. Соотношение экстрагируемых форм существенно зависит также от природы разбавителя. Кроме того, необходимо учитывать и заметную растворимость экстрагентов в водной фазе [14].

Имеются многочисленные исследования по экстракции Ag(I) полифункциональными реагентами, в которых наряду с серой присутствуют другие донорные атомы. Так, в работе [15] изучена экстракция Ag(I) ди-(2-этилгексил)дитиофосфорной кислотой в диапазоне концентраций HNO_3 от 0,1 до 8 моль/л. Показано, что с ростом температуры степень извлечения серебра медленно возрастает в интервале 17-30°C, а затем уменьшается. По селективности данный экстрагент существенно не отличается от диалкилфосфорных кислот, однако превосходит их по эффективности экстракции благодаря наличию в молекуле атомов серы.

Изучены также экстракционные свойства тетрафенилимидотиодифосфата $(\text{PhO})_2\text{PONHPS}(\text{OPh})_2$ по отношению к серебру. Экстракцию осуществляли из

водных растворов, а также из перхлоратных сред. Установлено, что коэффициент распределения Ag(I) с ростом кислотности водной фазы снижается [16]. Предложено следующее уравнение экстракции серебра:



Ряд работ посвящен экстракции серебра макроциклическими политиоэфирами. Эти соединения образуют исключительно прочные комплексы с ионами металлов.

В последние годы интенсивно синтезируются и исследуются краун-эфиры, в которых часть атомов кислорода замещена на азот, серу и другие гетероатомы [14-16]. Атомы серы крупнее атома кислорода и угол C-S-C меньше, чем угол C-O-C. Поэтому размер полости в таких макроциклах меньше, чем в краун-эфирах. Атом азота также больше атома серы, что позволяет регулировать селективность экстрагентов. В частности, высокая избирательность азот- и серосодержащих макроциклов, по мнению авторов работы [17], обусловлена соответствием размеров полости макроциклического экстрагента и ионного радиуса металла.

В работе [18] изучены экстракционные свойства тетрадентатных тиомакроциклов (L) по отношению к Ag(I) в присутствии дидодецилнафталинсульфокислоты (НА). Из сернокислых растворов смеси L+НА с явно выраженным синергетическим эффектом эффективно извлекают катионы серебра Ag^+ и меди Cu^{2+} . Метод рекомендован для выделения этих элементов из водных растворов, не содержащих окислителей. В азотнокислых средах L окисляются с образованием осадка. Синтезирован ряд тиолариатных эфиров (краун-эфиры, содержащие в боковой цепи сульфидную группу) на основе 15-краун-5 и изучены возможности использования их для экстракции ионов серебра Ag^{1+} с помощью дихлорэтана (ДХЭ) и их переноса через жидкости мембран из ДХЭ. Установлена заметная селективность для катиона серебра иона Ag^+ при экстракции и переносе в виде тиолариатных комплексов производных 15-краун-5 по сравнению с аналогичными комплексами других тяжелых металлов. Селективность для иона Ag^+ в случае других комплексов (производных 12-краун-

4, 18-краун-6 или бензокраун) невелика или вообще отсутствует. Подробно изучена ион-парная экстракция пикрата серебра с 15-краун-5-эфиром, 18-краун-6-эфиром и их моно-бензо-производными из воды в бензол или хлороформ при 25°C. Определены константы комплексообразования и константы экстракции [19].

Изучена экстракция катиона Ag^{1+} при помощи тиурамсульфидов. Установлено, что все они в виде 0,005 М растворов в ДХЭ практически полностью извлекают Ag из 0,1 М раствора перхлората натрия NaClO_4 с рН= 4,0-8,5. Максимальной экстракционной способностью обладает тетраметилтиурамдисульфид. Он пригоден для экстракции выделения серебра из отработанных фотографических фиксирующих растворов, содержащие тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [20]. Изучена экстракция катионов Cu^{2+} и Ag^+ растворами 2-(3,6,10,13-тетратиациклотетрадек-1-гидрокси) капроновой кислоте в октан-1-оле или 1,2-дихлорэтано при 25°C и ионной силе равной 0,1. Определены константы экстракции меди и серебра [21]. Изучена жидкостная экстракция ионов металлов новыми производными ациклических ди-, три- и тетратиоэфиров. Катионы Ag^{1+} , Cu^{1+} , Hg^{2+} и Pd^{2+} экстрагируются хорошо. Остальные, за исключением катиона Cu^{2+} - не экстрагируются. Обнаружено, что эффективность извлечения иона Ag^+ зависит от числа донорных атомов серы и гидрофобного характера боковых групп в молекуле реагента [22].

Изучена экстракция катиона Ag^+ раствором бис(диэтилтионилксантато) пропана в 1,2-дихлорэтано. Степень извлечения 99,2% при продолжительности встряхивания 1 часа и равных объемов фаз. Образуется комплекс стехиометрии 1:1, имеющий шестичленные хелатные циклы. Катион Ag^+ реэкстрагируют 5 М соляной кислотой HCl или 5%-ным раствором тиомочевины в течение 1 часа. Степень извлечения 100%. Ионы Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{4+} и Zn^{2+} не экстрагируются [23].

Описана методика селективной экстракции серебра с помощью хлороформного раствора реагента 3,6-дитиооктана(8-2S) из среды 0,5 м/л хлорной кислоты HClO_4 для последующего определения методом пламенной атомно-

абсорбционной спектроскопией (ААС) в варианте анализа микрообъемов. Методика использована для определения катиона Ag в биологических и растительных пробах после контактного разложения проб в микроволновой системе. Методика обеспечивает предел обнаружения по серебру 4 нг/мл [24].

1.2.3 Экстракция серебра(I) серу-, азотсодержащими органическими соединениями

Из S, N- содержащих экстрагентов с открытой цепью интерес представляют поданды - аналоги макроциклов. Подобно последним они образуют устойчивые комплексы с ионами благородных металлов, но благодаря менее жесткой структуре молекул, возможности регулирования размера полости у них гораздо шире. Так, 1,8-бис (фенилэтиламино)-3,6-дитиаоктан извлекает серебро с коэффициентом распределения больше 100. Высокие значения достигаются, по мнению авторов, из-за присутствия объемистых фенильных групп, которые экранируют ион металла от сольватирующего действия растворителя [18].

При извлечении микроколичеств серебра эффективны экстрагенты из класса тиопиколинамидов [18].

Так же как ионы Pd(II) и Au(III), α -тиопиколинамиды экстрагируют ион Ag(I) из солянокислых сред в виде комплексных соединений с координацией иона металла через атомы азота гетероцикла и серы. Пониженную устойчивость комплексов серебра авторы объясняют несоответствием взаимного расположения гетероатомов. В качестве экстрагентов иона Ag(I) исследованы и замещенные амино-индентионы [15]. Реагенты рассматриваемой группы образуют с катионами серебра в органической фазе комплексные соединения состава 1:1 и эффективно извлекают ион Ag(I) из нейтральных и азотнокислых растворов. Следует отметить, что среди S, N-содержащих экстрагентов наиболее широко для извлечения серебра применяются тиомочевина и ее производные. Вопросы комплексообразования реагентов этой группы с ионами металлов и их применения в экстракции достаточно подробно рассмотрены в литературе [4, 15-

18]. Отметим что, тиоамидная группа способна к таутомеризации, выраженной слабее или сильнее в зависимости от природы заместителей и кислотности среды. В кислых растворах равновесие сдвинуто в сторону тионной формы и при экстракции чаще всего образуются координационно-сольватированные соединения $\text{AgNO}_3 \cdot q\text{L}$ ($q = 1; 1,5; 2$ и 3), что свидетельствует о сложных равновесиях в растворах.

Сравнение органических сульфидов и дифенилтиомочевины в качестве экстрагентов на серебро показало преимущества последней. При экстракции из сернокислых растворов хлориды и бромиды не снижают эффективности извлечения серебра, а при экстракции сульфидами в присутствии галогенидов заметно уменьшается. Избирательно серебро экстрагируется и из растворов других кислот, в том числе галогеноводородных.

Из экстрагентов, содержащих донорные атомы кислорода и серы, можно отметить работы, в которых описана экстракция иона Ag(I) оксотиоалканами [13], 2-алкил-1,3-оксатиоланами [18] и оксоалкилсульфидами (кетосульфидами) [14]. Показано, что оксотиоалканы с открытой цепью более эффективно экстрагируют серебро, чем их структурные аналоги тиокраун-эфиры. Рассмотрено влияние природы экстрагента на величины констант устойчивости комплексов и степень извлечения серебра. Наибольшей экстракционной способностью обладают соединения с числом атомов серы в цепи от 3 до 5 и атомов кислорода - от 1 до 3.

Особый интерес представляют оксоалкилсульфиды, которые по способности экстрагировать серебро превосходят диалкилсульфиды [14], сохраняя высокую избирательность последних. Кроме того, как отмечалось выше, оксоалкилсульфиды менее склонны к реакциям окисления в азотнокислых растворах и экстрагируют ионы металлов из азотнокислых растворов HNO_3 (4-6 моль/л), тогда как диалкилсульфиды в этих условиях окисляются до сульфоксидов.

Серусодержащие экстрагенты рассматриваемых групп при экстракции ионов металлов образуют соединения со смешанной координационной сферой (координационно-сольватированные), либо ионные ассоциаты [18].

Образование координационно-сольватированных соединений предполагает наличие прочной связи металл-сера, поскольку лишь в этом случае возможна конкуренция донорного атома реагента с лигандом за место в координационной сфере металла. Сдвиг реакции в ту или иную сторону, а следовательно, и избирательность извлечения зависят от соотношения прочностей связи металла с серой (M-S) и лигандом (M-L), от совместимости этих лигандов в координационной сфере образующегося комплекса и возможного взаимного влияния лигандов [17].

В соединениях серусодержащих экстрагентов с металлами сера выступает прежде всего в качестве донора электронов. При прочих равных условиях ее электронодонорная способность проявляется сильнее, чем донорные свойства кислорода. Однако взаимодействие с металлами, конечно, очень сильно зависит от природы лиганда. Круг металлов, образующих прочную связь с серой, весьма ограничен. Это легко поляризуемые ионы серебра, золота, ртути, меди, таллия, висмута, платиновых металлов, относящиеся к «мягким» кислотам по классификации Пирсона [18]. Элементы этого класса имеют слабосвязанные внешние d-электроны, которые могут в принципе образовывать связи с лигандом за счет переноса электронов на пустые орбитали серы. Таким образом, возможно упрочнение координационной связи, являющейся результатом донорно-акцепторного взаимодействия лиганда - донора с ионом металла-акцептора. Однако вопрос о реальной роли вклада взаимодействия при экстракции нейтральными серусодержащими экстрагентами не имеет окончательного решения. Изучена экстракция Ag^+ из 0,01-0,1 М азонокислых растворов HNO_3 хлороформными растворами 1,3-бис[(этилтио)метил]бензола, 1,3-бис[(пентилтио)метил] бензола или 1,3-бис[(октилтио)метил] бензола в зависимости

от концентрации экстрагента. Определен состав экстрагирующихся комплексов [25].

1.2.4 Экстракция серебра(I) азотсодержащими органическими соединениями

К азотсодержащим экстрагентам относятся амины и соли четвертичных аммонийных оснований. Взаимодействие аминов с ионами металлов в кислой среде происходит за счет протонизации по атому азота реагента или образования координационной связи с ионом металла. Отсюда - три механизма экстракции азотсодержащими экстрагентами: по реакции присоединения, ионообменный и координационный механизмы.

По реакции присоединения аминами экстрагируются кислоты:



В данном случае амины выступают в роли оснований в гетерогенной реакции кислотно-основного взаимодействия с образованием соли амина в органической фазе. Способность кислот экстрагироваться по реакции кислотно-основного взаимодействия повышается с увеличением силы кислоты и возрастанием радиуса аниона. Рост радиуса аниона приводит к снижению энергии его гидратации, что облегчает переход кислоты из водной фазы в органическую [26].

Изменение константы в зависимости от энергии гидратации аниона наиболее значительно в случае экстракции третичными аминами. Для вторичных и особенно первичных аминов характер зависимости становится более пологим. Влияние строения амина на экстракцию кислот связано с двумя факторами: изменением подвижности электронной пары атома азота (индукционный эффект заместителя) и проявлением стерических эффектов. При этом, чем значительнее проявляется отрицательный индукционный эффект, тем меньше экстрагируемость кислоты. Так, константа экстракции в ряду вторичных аминов заметно снижается

(на 3-5 порядков) при замене алкильной группы у атома азота на фенильную. Замена радикала у атома азота приводит не только к изменению подвижности электронной пары, но и к изменению стерических факторов, которые сильнее влияют на константу экстракции, чем электронные. Энергия связи в солях аминов между катионом и анионом в первом приближении определяется электростатическим притяжением. Рост числа углеводородных цепочек, их длины и степени разветвления способствует увеличению расстояния между катионом и анионом, т.е. снижению энергии связи и, следовательно, уменьшению константы экстракции. Поэтому, например, устойчивость солей аминов, образующихся по реакции кислотно-основного взаимодействия, изменяется в последовательности: первичные > вторичные > третичные.

Соли аминов и четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) проявляют *способность к анионному обмену*:



Аналогичная реакция может протекать с солью амина, образовавшейся в результате реакции присоединения.

Отличия в случае экстракции ЧАО проявляются только в том, что для протекания реакции анионного обмена не требуется предварительная "протонизация" молекул экстрагента. Поэтому ЧАО проявляют экстракционные свойства в нейтральных и даже слабощелочных растворах. При экстракции аминами из кислых растворов реакции присоединения и ионного обмена выделяются как последовательные стадии чисто условно. В присутствии нескольких анионных форм в водном растворе процесс экстракции может рассматриваться как протекание нескольких параллельных реакций присоединения. В конкуренции за образование ионного ассоциата с экстрагентом преимуществом будут обладать наименее гидратированные анионы.

Экстракция аминами и ЧАО по механизму ионного обмена представляет наибольший практический интерес при извлечении из растворов ацидокомплексов металлов. Закономерности экстракционных процессов при этом

близки к наблюдаемым при экстракции наиболее основными кислородсодержащими экстрагентами. Различия проявляются только в лучшей экстрагируемости многозарядных анионных форм элементов за счет более ярко выраженных основных свойств азотсодержащих экстрагентов [27-29].

В работе[30] исследована экстракция нитратов редкоземельных металлов(III) (РЗМ) солями четвертичных аммониевых оснований из многокомпонентных водно-солевых растворов. Определен состав соединений, образующихся в органической фазе при экстракции нитратов РЗМ(III) растворами различных солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО), значения констант экстракции. Разработаны модели, адекватно описывающие межфазное распределение нитратов РЗМ(III) при экстракции из многокомпонентных растворов различными солями ЧАО. Предложены экстракционные системы для выделения и очистки иттрия из суммарных концентратов лантанидов и иттрия, а также для разделения ряда сложных концентратов РЗМ(III) с выделением наиболее ценных компонентов по однокаскадной схеме. Результаты можно использовать для оптимизации работы экстракционных каскадов при комплексной переработке редкоземельных концентратов.

Изучена экстракция ионных ассоциатов роданидных комплексов серебра с основными полиметиновыми красителями, производными 1,3,3-триметил-3Н-индолия (например, астрафлорин FF), из водно-органической среды. В качестве органических растворителей испытаны формамид, N-метилформамид, ДМФА, N,N-диметилацетамид, N,N-диэтилацетамид и гексаметилфосфоротриамид. Установлено, что ионные ассоциаты серебра экстрагируются при pH =1- 6. Определены составы и основные химико-аналитические характеристики окрашенных ассоциатов серебра. Минимальные концентрации составляют в пределах $(0,68-1,11) \cdot 10^5$. Эти системы применены для экстракционно-фотометрического определения серебра в сплавах и полупроводниковых материалах [31].

Один из самых распространенных классов соединений, используемых при концентрировании микроэлементов - внутрикомплексные соединения (ВКС). Экстракционное концентрирование микросодержаний элементов наиболее эффективно осуществляется с применением полидентатных реагентов, образующих очень прочные соединения – хелаты (внутрикомплексные соединения). Образование таких прочных соединений полидентатными лигандами возможно благодаря наличию в их составе подвижного атома водорода, который при взаимодействии замещается на ион металла, а также наличию донорных атомов, способных координироваться металлом [29].

Изучена экстракционная система - раствор высокомолекулярного азотсодержащего *n*-алкил ($C_8 - C_9$) фенолформальдегидного олигомера марки ВС-70 в толуоле и водный раствор хлоридов Sc, Na, K, Mg. Изучена химия процесса экстракции скандия из хлоридных сред ВС-70, а также возможности использования его в гидрометаллургии скандия. Выявлены химические закономерности процесса экстракции скандия из хлоридных растворов в виде хелатного соединения. Установлены зависимость коэффициента распределения скандия от активности воды и нивелирующий характер этой величины по отношению к природе электролита-высаливателя. Выявлен синергетный эффект при экстракции скандия смесью экстрагентов ВС-70- фосфиноксид разнорадикальный. ВС-70 предложен в качестве экстракционного реагента для извлечения скандия [32].

Разработаны и опробованы методы извлечения ванадия и марганца из сбросных технологических растворов ряда производств с использованием доступных отечественных олигомерных экстрагентов фенольного типа. Извлечение ванадия в экстракт составляет 99,9%, марганца-95,3%. Определены условия экстракции ванадия (V) и марганца (II) (рН, солевой фон, состав экстрагента и др.), выявлены химизм их экстракции и состав экстрагируемых комплексов [33].

Представляет интерес изучение возможности применения азотсодержащих экстрагентов для селективного извлечения серебра(I) из водных растворов.

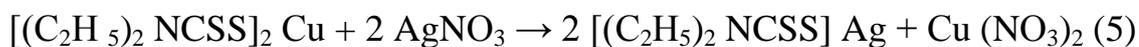
В работе [34] исследована экстракция серебра из тиомочевинных растворов в присутствии анионообразующих реагентов разного типа. Серебро хорошо экстрагируется нитробензолом в присутствии 2.4.6-тринитрофенола и тетранитродиаминокобальтата аммония. Экстракция серебра при помощи этих реагентов может быть использована для выделения и концентрирования серебра из тиомочевинных растворов.

Синтезирован новый реагент на ион Ag(I) 2-(2-хинолилазо)-5-диметиламинофенол (ХАДМАФ) и разработан чувствительный, селективный и быстрый метод определения этого элемента на уровне мкг/л, основанный на реакции иона Ag(I) с ХАДМАФ и последующей твердофазной экстракцией окрашенного хелата с использованием патрона C_{18} . ХАДМАФ реагирует с ионом Ag(I) в присутствии цитратного буферного раствора с рН 5,0 и додецилсульфоната натрия (ДСН) с образованием фиолетового хелата с молярным отношением серебра к ХАДМАФ 1:2. Образующийся хелат извлекали твердофазной экстракцией с использованием патрона C_{18} ; удержанный хелат элюировали этанолом, содержащим 1% уксусной кислоты. В этой среде молярный коэффициент поглощения хелата Ag(I) при 584 нм составляет $1.25 \cdot 10^5$ л моль⁻¹см⁻¹. Закон Бера выполняется в интервале концентраций 0.01-0.6 мкг/мл. Относительное стандартное отклонение для $n=11$ с концентрацией иона Ag(I) 0.01 мкг/мл равно 0.019. Предел обнаружения составляет 0.02 мг/л. Метод пригоден для определения Ag(I) в воде на уровне мкг/л [35].

Установлен состав экстрагируемых соединений палладия в системе с диоктиламином. На основе исследования экстракции ионов ряда металлов с бинарными экстрагентами-солями аминов и органических кислот показана возможность количественной экстракции платиновых металлов из хлоридных сред, ионов серебра(I) из кислых растворов. Показана также возможность

реэкстракции платиновых металлов водой, содержащих медь, никель, железо и палладий[35].

В работе [36] описано применение обменной реакции между карбаминатом меди и раствором нитрата серебра:



Обменные реакции между карбаминатами металлов в органическом растворе и ионами металлов в водном растворе неоднократно были предметом исследования. В техническом анализе эти реакции применены для фотометрического и титриметрического определения меди, а также для определения свинца. Раствор хлороформа диэтилдитиокарбамината меди реагирует с водными растворами солей ртути, серебра и палладия. Реакция обмена между карбаминатом меди и раствором двухлористой ртути была использована для титриметрического определения меди. При этом интенсивность окраски желтого раствора карбамината меди уменьшается по мере образования бесцветного карбамината серебра. В присутствии относительно больших количеств меди обменная реакция затруднена или совсем не протекает. Затруднения, возникающие для обменной реакции в присутствии меди, могут быть устранены добавлением комплексона III.

Данные для бинарных смесей неводных растворителей крайне ограничены, что сдерживает дальнейшее развитие работ в этом направлении, поэтому в представленной работе рассмотрено влияние состава метанол - диметилформамидной смеси на термодинамические характеристики реакций образования комплексов серебра (I) с пиридином [2].

Описана методика определения следов катиона Ag в Al. Комплекс серебра с диэтилдитиокарбаминатом экстрагируют в ксилоле, после чего проводят реэкстракцию в 200 мкл азотной кислоты HNO₃, которую далее анализируют с помощью электротермического ААС. Методика обеспечивает предел обнаружения 1,4 нг/г при использовании навески 0,2 г [37].

Изучена экстракция катиона Ag^+ хлороформными растворами 3-фенилендиметилен-бис (дитиокарбаминатов) и пять других родственных органических соединений из среды 0,01 М хлорной кислоты HClO_4 в зависимости от концентрации экстрагента и продолжительности контакта фаз. Концентрацию серебра в водной фазе до и после экстракции определяли методом ААС. Измерены равновесные константы экстракции серебра. Для реэкстракции серебра Ag из органической фазы можно использовать растворы хлороводорода HCl и хлорида натрия NaCl . Показано, что изучение экстрагенты позволяют эффективно отделять катион Ag от катионов Zn^{2+} , Cu^{2+} и Pb^{2+} [38].

Показано, что пиразол (L^1), 1,2,4-триазол (L^2) и 8-амино-хинолин (L^3) взаимодействуют с ионами серебра (I) в слабокислой среде с образованием комплексов. С L^1 выделен комплекс состава $[\text{L}_2^1\text{Ag}]+\text{NO}_3^-$ (I), в результате реакции с L^2 и L^3 образуются димеры $[\text{LAgNO}_3]_2$, в котором в качестве L выступает 1,2,4-триазол или 8-амино-хинолин где $L=L^2$ (II) и L^3 (III). В структуру I входит нитрат-ион и центрo-симметричные катионы $[\text{L}_2^1\text{Ag}]^+$. Во II и III атомы серебра связаны мостиковыми лигандами, имеют короткие длины связи с атомами кислорода нитратных групп. Координационная геометрия атомов металла во II и III соответствуют искаженному тетраэдру. Синтезирован также комплекс 1:1 с 2,3-ди-фенил-1,2,4-триазолом и комплекс 2:1 с 8-гидроксихинолином [39].

Изучена сорбция серебра на силихромах, модифицированных производными тиомочевины и висмутом. Сорбенты количественно извлекают катион Ag из растворов от pH 10 до 4M H_2SO_4 . Разработаны и использованы для анализа природных вод сорбционно-атомно-эмиссионный (до $5 \cdot 10^{-5}\%$ Ag) и сорбционнорентгенофлуоресцентный до (10 нг/мл Ag) методы определения серебра [40].

AgNO_3 реагирует в кипящем метаноле с 2-(арилазо) - пиридинами (L), образуя с высоким выходом стабильные мономерные бисхелатные тетракоординационные. комплексы типа $[\text{AgL}_2]^+$ [41].

Проведена оценка эффективности системы экстракции растворителем на основе сочетания ионогенной жидкости при комнатной температуре 1-алкил-3-метилимидазолгексафторфосфата C_8mimPF_6 и пиридинокаликс-4-арена (I). Показано, что растворенный в C_8mimPF_6 I более эффективно экстрагирует ионы Ag^+ , чем I в хлороформе с высокой селективностью среди пяти ионов переходных металлов. Данное соединение переводит Ag^+ в фазы ионогенных жидкостей через катионообменный механизм и образует устойчивый комплекс с катионом Ag^+ со стехиометрическим составом 1:1. Показано, что извлечение катиона Ag^+ из ионогенной жидкости при комнатной температуре принимающей фазой достигается в кислой среде, что является умеренными требованиями по сравнению с хлороформной системой [42].

В настоящей работе рассматривается возможность применения тиосемикарбазида и семикарбазида для экстракции серебра (I) в системах с легкоплавкими экстрагентами. Высокая эффективность экстракционных систем с расплавами легкоплавких органических веществ позволяет разработать более эффективные по сравнению системами с жидкими органическими растворителями способы извлечения и концентрирования серебра. Исследование координационных соединений с семикарбазидом в качестве лиганда может представлять как теоретический, так и практический интерес, так как семикарбазид широко применяется в анализе неорганических и органических веществ. В неорганическом анализе он используется в качестве реагента для качественного и количественного анализа ряда металлов. В органическом анализе – для идентификации альдегидов и кетонов. Так же семикарбазид применяется в синтезе семикарбазонов, гетероциклических соединений. В связи с этим использование комплексных соединений семикарбазида с металлами может дать перспективы синтеза новых соединений.

Благодаря наличию трех координационно активных центров семикарбазид $NH_2NHCONH_2$ проявляет высокую комплексообразующую способность по отношению к d-металлам и образует прочные пятичленные хелаты $MeNO$,

MeN_2O_2 и MeN_3O_3 , в которых молекулы семикарбазида связаны с ионом металла-комплексообразователя через атом кислорода карбонильной группы и атом азота

Для тиосемикарбазида $\text{NH}_2\text{NHCSNH}_2$ также характерна высокая комплексообразующая способность. Он образует комплексные соединения со многими переходными металлами.

В комплексных соединениях тиосемикарбазид может показывать дентатность равную единице или двум, при этом он может проявлять себя в качестве и хелатного лиганда и как бидентатно-мостиковый лиганд.

Монодентатность тиосемикарбазид, как правило, проявляет в соединениях ионов металлов с большим радиусом, зарядом и легкой поляризуемостью. Координация в них осуществляется через атом серы. В соединениях, в которых тиосемикарбазид проявляет бидентатность, координация осуществляется через атом серы и атом азота. В результате образуются прочные пятичленные циклы. Известен ряд комплексных соединений типа $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{NHCSNH}_2)_2 \text{Na1}$ (Na1-галоген), в которых он проявляет себя как бидентатно-мостиковый лиганд. Получены комплексы иона меди(II), кобальта (II), никеля (II) с 4-фенилсемикарбазидом.

Установлено, что координация лиганда к иону металла-комплексообразователя происходит по атому кислорода карбонильной группы и атому азота.

1-фенилтиосемикарбазид является лигандом во множестве комплексных соединений, образуемых катионами $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Hg}(\text{I})$, $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$. 1-фенилтиосемикарбазид бидентатен и координируется к иону металла-комплексообразователя через атом серы и атом азота, образуя два пятичленных хелатных цикла.

Комплексные соединения 1-фенилтиосемикарбазида с рядом элементов интенсивно окрашены и растворимы в воде. 1-фенилтиосемикарбазид используется для обнаружения и определения меди, кобальта, ртути, серебра, палладия, платины, селена. Комплексные соединения меди с 1-

фенилтиосемикарбазидом применяют как индикатор при меркуриметрическом определении иодидов, тиокарбамида, тиосемикарбазидов и тиосемикарбазонов. 1-фенилтиосемикарбазид применяют как восстановитель при определении фосфора и молибдена в виде синей формы фосфорномолибденового комплекса. Летучие соединения 1-фенилтиосемикарбазид и полония используют в радиохимическом анализе для отделения его от свинца и висмута [43].

1.3 Методы определения серебра

Для определения серебра применяют различные методы: электрохимические, атомно - эмиссионную, атомно - флуоресцентную, рентгенофлуоресцентную, атомно - абсорбционную спектроскопию, - нейтронно - активационный и масс - спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, фотометрию, твердофазную спектроскопию. Среди них наибольшее применение находят фотометрические методы, характеризующиеся высокой чувствительностью, точностью, простотой и доступностью используемого оборудования. В методах прямого определения очень редко сочетаются селективность и точность определения химическими методами. Поэтому применение этих методов для низких содержаний элемента предполагает предварительную химическую обработку. Для повышения селективности и концентрирования чаще применяют предварительную экстракцию жидкими органическими растворителями.

Электрохимические методы. Разработана методика инверсионно-вольтампериметрического определения микросодержаний ионов серебра(I) в водных объектах. Метод основан на минерализации аликвотной части анализируемой пробы воды после ее выпаривания до влажных солей методом мокрого сжигания смесью азотной кислоты с пероксидом водорода с последним растворением остатка в фоновом растворе. При наличии большого содержания органических веществ в пробах природных вод может потребоваться дополнительная обработка пробы в муфельной печи при температуре 400°C с

последней кислотной обработкой остатка, выпариванием кислоты и растворением полученных солей в фоновом электролите[44].

Описана вольтамперометрическая методика отдельного определения общей концентрации серебра и его доли, связанной в роданидный комплекс, на графитовом электроде. Метод основан на способности ионов серебра восстанавливаться на графитовом электроде из роданидных и цианидных комплексов при различных потенциалах в роданидном фоновом растворе, а в тиосульфатном фоновом растворе при очень близких потенциалах. Относительное стандартное отклонение метода при обновлении торцевой рабочей поверхности электрода срезанием тонкого поверхностного слоя равно 0,02[45].

В методе инверсионно-вольтампериметрического определения ионов серебра(I) [46] используется модифицированный ализарином фиолетовым (AV) углеродный пастовый электрод. Методика применена для определения серебра в цинке сплавах.

Углеродный пастовый электрод, модифицированный полимерным соединением urushiol-Al применен для определения следовых количеств серебра в воде методом анодной инверсионной вольтамперометрии. В растворе 0,1 М нитрата калия KNO_3 и ацетатного буферного раствора $HAc-NaAc$ ($pH=5,5$) происходит накопление серебра на поверхности модифицированного электрода при -0,1 В относительно насыщенного каломельного электрода [47].

Для уменьшения межметаллических взаимодействий на поверхности твердых электродов при инверсионном вольтамперометрическом определении катиона Ag^+ в присутствии катиона Cu^{2+} предложено использовать водорастворимый комплексообразующий полимер - полиэтиленимин (ПЭИ). Введение ПЭИ в бинарную систему $Ag^{1+}-Cu^{2+}$ позволяет ослабить влияние Cu^{2+} на анодный пик Ag^{1+} и добиться повышения избирательности при определении катиона Ag^+ в присутствии избыточных количеств катиона Cu^{2+} [48].

Разработана чувствительная и селективная методика определения следовых количеств катиона Ag^+ на угольном пастовом электроде, модифицированном

ализарин фиолетовым. Ag^+ накапливается на поверхности электрода в виде комплекса в 0,1 моль/л ацетатном буферном растворе ($\text{pH}=5,2$). Время накопления 3 мин, градуировочный график линеен от $3,0 \cdot 10^{-10}$ - $1,2 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Предел определения равен $1,0 \cdot 10^{-10}$ моль/л [49].

На основании вольтамперометрического изучения реакций восстановления окисления $\text{Ag}^{1+} + 1e \leftrightarrow \text{Ag}^0$ на платиновом сетчатом электроде найдены оптимальные условия потенциостатического кулонометрического определения 10^{-6} - 10^{-5} М серебра в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) по реакции окисления предварительно электроосажденного серебра с погрешностью и относительным стандартным отклонением (S_R) 0,5-6% в зависимости от содержания серебра. Методика применена для определения серебра в лекарственных, косметических и фотоматериалах [50].

Предложена методика каталитического потенциометрического титриметрического определения иона Ag^{1+} при использовании индикаторной реакции катионов Mn^{3+} и As^{3+} , катализируемой I^- -ионами и проводимой в присутствии серной кислоты H_2SO_4 . В качестве титранта использовали $1 \cdot 10^{-4}$ М раствор иодид калия KI . Оптическая концентрация H_2SO_4 составляет $7 \cdot 10^{-1}$ моль/л, Mn^{3+} $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а As^{3+} $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Относительная погрешность определения при содержании Ag^{1+} 1 мкг/мл не более 2% [51].

Показана возможность определения ионов Ag^+ (10^{-5} - 10^{-1} моль/л, 1 мкг/мл - 10 мг/мл) методом прямой потенциометрии с погрешностью 2-8% в азотнокислых растворах при $\text{pH}=1$ на фоне нитратов (1 моль/л) щелочных и щелочноземельных металлов, а также магния, свинца, никеля и меди (II). Для потенциометрических измерений применен Ag^+ -селективный электрод с кислотостойкой мембраной из халькогенидного стекла с 30% атомом серебра. Результаты прямой потенциометрии серебра(I) подтверждены методами потенциометрического титрования и R-тестирования [52].

Рассмотрена возможность использования N-сульфодитиооксиамида в качестве титранта при потенциометрическом титровании катионов Ag^+ , Cu^{2+} и

Pd^{2+} при различных значениях pH. Предел обнаружения составляют 5 мкг/мл. Предложенный метод обеспечивает высокую селективность определений и относительное стандартное отклонение 0,01% [53].

Разработана методика осциллографического титрования серебра и седи в серебряных сплавах. Методика основана на титровании Ag стандартным раствором тетрафенилбората натрия при pH =5-6 в ацетатнобуферной среде NaAc-HAc. При добавлении к раствору пробы аскорбиновой кислоты катионы Cu^{2+} и Ag^{2+} восстанавливаются до Cu^+ и Ag [54].

Произведены оптимизация и исследование характеристик ионселективных по отношению к катиону Ag^+ мембранных электродов на основе 1,10-диаза-18-краун-6 с двумя замещенными в п-положении фенольными боковыми участками. С помощью метода ЯМР доказано взаимодействие катионом Ag^+ с пи-связями. Отмечена эффективность нового электрода при титровании раствора хлорида калия KCl раствором нитрата серебра [55].

Приготовлен и испытан потенциометрический сенсор для детектирования ионов Ag^+ в водных растворах в виде ионселективного электрода, покрытого сопряженным полимером поли(3-октилтиофеном). Установлено, что различные мембранные добавки не улучшают рабочие характеристики сенсора [56].

Изучено электрохимическое поведение катионов Pb^{2+} и Ag^+ на угольном пастовом электроде, модифицированном монтмориллонитом натрия (I) в присутствии бромиды цетилтриметиламмония (II). Установлено, что присутствие I и II значительно увеличивает чувствительность определения Pb^{2+} и Ag^+ , которые предварительно накапливаются и восстанавливаются на модифицированном электроде при -1,0 В. Пик тока линеен в диапазоне концентраций $8 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-7}$ М для катиона Ag^+ и $5 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-7}$ М для Pb^{2+} . Пределы определения составляют $1,0 \cdot 10^{-10}$ М для Pb^{2+} и $3 \cdot 10^{-10}$ М для Ag^+ , после накопления в течение 4 мин. [57].

Разработан метод определения микросодержаний ионов серебра(I) с применением синтезированных полипиррольных полимеров. Синтез реагента осуществляют с применением п-толуолсульфоната. Метод основан на

безэлектродном восстановлении ионов серебра(I) на полимере в азотнокислой среде и удерживании образовавшегося металлического серебра полимером. Предложен способ извлечения малых количеств иона Ag^+ из водных растворов при помощи полипиррольных полимеров, синтезируемых в присутствии *p*-толуолсульфоната и затем последовательно обработанных 0,5 М раствором NaOH и 0,5 М HNO_3 . В азотнокислой среде 0,5 М HNO_3 на полимере происходит безэлектродное восстановление ионов Ag^+ ($0,5\text{-}25 \text{ млн}^{-1}$) и удерживание металлического серебра структурой полипиррола. Содержание Ag в полимере ($\geq 1 \text{ млн}^{-1}$) м. б. определено методом дифференциальной импульсной инверсионной вольтамперометрии. Эти полимеры могут применяться для извлечения серебра из отходов фотографических работ и из лома ювелирной промышленности [58].

Атомно - абсорбционная спектроскопия. Для определения Au, Ag и Pt на уровне 10^{-7} - 10^{-4} % в разнообразных геохимических объектах (сульфидные, углеродсодержащие руды, нефти и битумы, донные отложения, каменный уголь, экспериментальные растворы) использован метод электротермической ААС (ЭТААС). Исследованы возможные потери элементов как на стадии пробоподготовки, так и на стадии атомизации в графитовой печи. Количественно оценено содержание золота и платины в отходящих газах при прокаливании пробы в интервале t° 200-700°C. Летучие соединения углеродсодержащих сульфидных руд собирали на платформу Львова (использовали специальную охлаждаемую камеру). В собранном конденсате методом ЭТААС определяли содержание золота и платины. Исследованы различные способы разложения углеродсодержащих проб. Автоклавный способ разложения позволяет полностью предотвратить потери золота, платины в виде возможных летучих соединений, окислить графитизированное углистое вещество и перевести сульфиды в растворимые сульфаты. Выбраны условия (реагенты, температура, время) для одновременного полного выщелачивания элементов без разложения силикатной части пробы. Атомно-абсорбционное определение проводили на

спектрофотометре Perkin-Elmer модель 3030Z, HGA-600. Разложение проб (навески 1- 5 г) проводили в титановых аналитических автоклавах Анкон-АТ2. При определении содержания золота меньше, чем 10^{-5} %, и серебра меньше 10^{-6} % проводили экстракционное концентрирование. При определении платины менее 10^{-4} % - сорбционное концентрирование (сорбент Полиоргс IV). Суспензию сорбента вводили в графитовую печь. Относительное стандартное отклонение при определении Au, Ag и Pt на уровне 10^{-7} - 10^{-4} % составляет 0,10-0,05[59].

Разработана методика определения следовых количеств свинца и кадмия в кальциевых солях методом пламенной ААС с применением для разделения и концентрирования хлопка, пропитанного сульфгидрилом. Предложенная методика отличается точностью, экспрессностью и воспроизводимостью. Относительное стандартное отклонение составляет 0,019 для кадмия и 0,012 для свинца [60].

Исследованы факторы, оказывающие влияние на атомно-абсорбционное определение золота, серебра и палладия из аммиачных растворов. Золото, серебро и палладий образуют устойчивые растворимые комплексные аммиакаты в интервале рН= 9-11. Образование таких соединений в среде аммиака применено для определения золота, серебра и палладия методом атомно-абсорбционной спектроскопии из одной аликвоты [61].

Разработана простая, быстрая и воспроизводимая методика определения Ag в антибактериальном волокне методом ААС с графитовой печью. Мера правильности находится в пределах 90,9%-95,9%. Воспроизводимость характеризуется относительным стандартным отклонением, составляющим 0,024-0,033 [62].

Разработана методика определения Ag и Au в почвах и осадках методом электротермической ААС с введением пробы в виде суспензии. При определении серебра суспензию готовят, взвешивая 5-200 мг пробы при добавлении 25 мл раствора, содержащего 3% азотной кислоты HNO_3 , 50% конц. перекиси водорода H_2O_2 и 25% конц. фтороводорода HF. После охлаждения до комнатной

температуры, пробы непосредственно вводят в атомизатор. Пределы определения составляют 0,02 и 0,01 мг/кг для Ag и Au соответственно [63].

Описана методика атомно-абсорбционного определения следов серебра в Cu и Pb после их растворения в H_2SO_4 или HNO_3 . Серебро в виде четвертичного комплекса Ag-1,2-бис(этил-тио)этан-пикрат экстрагируют в небольшой объем хлороформа. Затем 50 мкл экстракта с помощью специального устройства вводят в пламя ацетилен/воздух и регистрируют аналитический сигнал [64].

Показана возможность применения ААС с проточно-инжекционным генерированием паров для определения серебра. Для атомизации использована нагреваемая кварцевая печь. Проведены исследования по выбору оптимальных условий генерирования летучих соединений Ag с помощью $NaBH_4$. Метод обеспечивает Предел обнаружения 1,6 нг/мл при использовании объема пробы 400 мкл [65].

Разработана методика пламенного атомно-абсорбционного метода определения серебра в различных материалах. Предложен способ предварительного концентрирования, основанный на непрерывном осаждении Ag в виде n-диметиламинобензилиден-роданидного комплекса и растворении осадка с катионами Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} цианидом калия. Для маскирования больших концентраций добавляют ЭДТА. При проведении предварительного концентрирования в течение 3 мин фактор концентрирование составляет 20. Предел обнаружения составляет 5 нг/мл [66].

Предложена простая, высокочувствительная методика проточно-инжекционного онлайн концентрирования и разделения и определения Ag, Au и Pd методом пламенной ААС. Концентрирование металлов проводят из среды 0,1-6 М HNO_3 азотной или соляной HCl кислоты на микроколонке, заполненной амидинотиоуреидо-силикагелем. Элюируют 5,0%-ным раствором тиомочевины. [67].

Предложена методика селективного отделения примесей Ag, Cd, Cr, Mn, Tl и Zn из водного раствора арагонита ($CaCO_3$) с использованием флотации с

последующим определением методом ААС. Осадок отделяют от жидкой фазы добавлением поверхностно-активного вещества и пропусканием пузырьков воздуха. Аналит растворяют и определяют примеси методом ААС. для Ag, 0,019 мкг/г, для Cd, 0,016 мкг/г для Cr и 0,117 мкг/г для Tl. Мера правильности находится в пределах 98,7-102.4% [68].

Разработана методика определения примесей меди и серебра в свинцовых электролитах методом пламенной ААС. Относительное стандартное отклонение составляет для Cu - 0,051, для Ag - 0,042[69].

Разработана методика определения золота и серебра в медных концентратах методом пламенной ААС с предварительным концентрированием с SNF в солянокислой среде. Предел обнаружения для серебра составляет 400 мкг[70].

Разработана методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения серебра в сточных водах электролитического производства. Правильность методики оценивали способом добавок. Относительное стандартное отклонение составляет 0,034 [71]

Разработана простая и селективная методика определения катиона Ag^+ методом ААС с предварительным концентрированием на мембранных дисках 47 мм диаметром 0,5 мм толщины, содержащих октадецил - диоксид кремния. Почти все матричные элементы проходят через диск. В качестве элюэнта используют минимальное количество раствора тиосульфата. Предел обнаружения составляет 50 нг катиона Hg^+ в 1000 мл [72].

Показана возможность анализа углесодержащих проб путем их непосредственного внесения в электротермический атомизатор атомно-абсорбционного спектрометра в виде водной суспензии, стабилизированной поверхностно-активным веществом[73].

Разработана методика экстракции и определения ультраследовых количеств катиона Ag^+ с использованием октадецилкремнезоевых мембранных дисков, модифицированных синтезированным производным фульвалена (триметилтетрагифульвален) (I) и применение метода атомно-абсорбционной

спектроскопии с графитовой печью. Методика применена для определения катионов серебра в синтетических смесях и воде [74].

Разработана методика количественного определения следов катиона Ag^+ . Из раствора пробы с рН 4,5-5,0 Ag^+ экстрагируют небольшим объемом хлороформа в виде ионной пары комплекса Ag с 3,6-дитиаоктаном и однозарядного аниона (хлорат, пикрат, бромкрезоловый зеленый, бромтимоловый синий). В 50 мкл экстракта определяют серебро методом пламенной ААС по линии поглощения при 328,1 нм. Относительное стандартное отклонение составляет 0,012 [75].

Впервые предложено использовать дитизон в качестве комплексообразующего агента при проведении экстракции в точке помутнения для селективного и предварительного концентрирования следовых количеств серебра. Анализируемую пробу подкисляют с помощью серной кислоты H_2SO_4 до рН<1, добавляют Triton X-114 в качестве ПАВ. После разделения смеси, фазу обогащенную ПАВ, разбавляют тетрагидрофураном и определяют серебро методом пламенной ААС [76].

Сорбционно - атомно - абсорбционная спектроскопия. Применение сорбционного концентрирования в ААС требует упрощения подготовки концентрата перед определением элемента. Одним из путей решения этой задачи является использование сорбентов, обладающих способностью растворяться в органических растворителях.

Проведено определение серебра с применением 2-метил-1,3,5-оксатиазепин-4-тион в качестве сорбента в образцах руд и продуктах медного производства. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,05[77].

Описан новый способ сорбционно-атомно-абсорбционного определения металлов платиновой группы, золота и серебра в медно-никелевом сырье и продуктах его переработки после их группового концентрирования с использованием новых серо- и азотсодержащих сорбентов поликонденсационного типа нового поколения. Определение элементов не превышает 0,10 [78].

Разработана простая методика атомно-абсорбционная определения следовых количеств Ag, основанная на осаждении Ag^+ в виде N,N-диэтилдитиокарбаминатного комплекса. Предел обнаружения равен 12 пг/мл серебра. Методика применена для определения серебра в речной и морской воде и в воде горных минеральных источников [79].

Описана комбинированная сорбционно-атомно-абсорбционная методика определения Ag, Au, Pd и Pt в меди, медных рудах и концентратах, включающая сорбционное выделение благородных металлов, элюирование и последующее атомно-абсорбционное определение. В качестве сорбента используют кремнезем, химически модифицированный N-аллил-N-пропилтиомочевинной [80].

Работа [81] посвящена исследованию сорбции золота и серебра на различных сорбентах из тиоцианатных растворов, а также изучению взаимного влияния золота и серебра при их сорбции из растворов, так как эти металлы часто сопутствуют друг другу в рудах. Исходя из результатов предыдущих экспериментов, для сорбции золота и серебра были выбраны низко- и высокоосновные макропористые аниониты и углеродные адсорбенты. Сорбцию ионов золота и серебра проводили из модельных растворов с содержанием золота концентрацией 5-50 мг/л, серебра 10-100 мг/л, тиоцианат иона 0,2 - 0,5 моль/л. Определение концентраций металлов в растворах выполнялось методом атомной абсорбции.

Количество методов, предложенных для атомно-абсорбционного определения золота и серебра, достаточно велико. Однако очень часто требуется определить такие концентрации элементов, которые лежат за пределами чувствительности данного метода. Перспективные возможности концентрирования открываются при использовании серусодержащих полимерных сорбентов. В качестве сорбента использовали предварительно очищенный полиметиленсульфид (ПМС) общей формулы $(-CH_2-S-)_n$, где $n=30-40$. На основе изучения сорбционных свойств полимерного сорбента и эффективности сорбции от кислотности среды, температуры, соотношения твердой (сорбент) и жидкой

фаз, времени сорбции, выбраны следующие оптимальные условия для сорбции ионов золота и серебра при их совместном присутствии: среда 1,0 М по хлороводородной кислоте, температура 25°C, соотношение твердой и жидкой фаз 1:100, время сорбции 120 минут при перемешивании. Сорбционная емкость ПМС составила: по золоту - 4,61 г/г сорбента; по серебру - 1,06 г/г сорбента [82].

Предложена методика определения серебра в природных водах основанная на адсорбции на вольфрамовой проволоке с последующим атомно-абсорбционным детектированием с вольфрамовым атомизатором. Оптимальный рН равно 3 для проведения адсорбции. При оптимальных условиях относительное стандартное отклонение равно 0,082 [83].

Проточно-инжекционная система с инкорпорированной микроколоной, заполненной иммобилизованным диэтилдитиокарбаматом на диоксиде алюминия, покрытом ПАВ применена онлайн для определения следовых количеств серебра методом ААС в различных матрицах. Осаждение серебра происходит при рН=3-4, элюируют 250 мкл этанола. Фактор концентрирования составляет 125. Относительное стандартное отклонение равно 0,04 для концентрации 20 мкг/л. Методика применена для определения серебра в водах [84].

Описана методика определения серебра с пределом обнаружения 0,02 мкг/г в геологических пробах. Она основана на предварительном концентрировании в режиме «онлайн» методом экстракционной хроматографии и определении методом пламенной ААС с проточно-инжекционным вводом пробы. Система обеспечивает производительность до 30 проб/час [85].

Разработана методика атомно-абсорбционного определения Au, Ag и Pd с предварительным концентрированием на колонке, заполненной активированным углем. Аналитически экстрагируется в виде комплекса с дитиофосфорной кислотойтой о, о-диэтилового эфира. Затем элюируют раствором 2 М аммиака NH₃ в ацетоне и определяют Au, Pd и Ag методом ААС[86].

Предложен простой метод твердофазной экстракции для селективного отделения и концентрирования следовых количеств ионов серебра из водных

растворов для последующего определения методом ААС. Ионы серебра адсорбируются количественно из водного раствора на колонке, заполненной дитизоном, иммобилизованным на поверхности оксида алюминия, покрытого додецилсульфатом натрия. Ионы Ag количественно адсорбируются сорбентом при pH 1,0-9,0 с использованием в качестве элюента тиомочевины. Относительное стандартное отклонение составляет 0,0321 [87].

Спектрофотометрия. Большинство фотометрических методов определения серебра неселективны, требуют применения маскирования, экстракции и других методов разделения. Для избежания указанных недостатков, целесообразно применять метод твердофазной спектроскопии. Для извлечения серебра(I) из растворов и получения твердофазных реакций был использован анионит АН-25 в хлоридной и тиоцианатной форме, представляющий собой сополимер винилпиридина и дивинилбензола с третичными аминогруппами. Сорбцию серебра (I) осуществляли из растворов с концентрацией по металлу 50 и 100 мкг/л. В качестве реагента был выбран дифенилтиокарбазон (дитизон) [88].

Предложена методика определения серебра, основанная на образовании устойчивого комплекса, состава 1:1 с 5-(п-аминобензилиден)-роданином

Установлено, что в буферном растворе с pH=2,6 и в присутствии ОР, реагент может реагировать с Ag(I) с образованием комплекса. Окрашенный комплекс, экстрагируется картриджем C18 и затем элюируется этанолом (содержащим 5% уксусной кислоты CH_3COOH) и определяется спектрофотометрически. Молярный коэффициент погашения равен $5,53 \cdot 10^4$. Максимум оптической плотности находится при 530 нм. Градуировочный график линеен в диапазоне концентраций 0-2 мкг/мл [89].

Разработана методика спектрофотометрического определения иона Ag(I) с применением 4 хинолиновых азокрасителей типа 4-(2-гидрокси-4-R-азобензол)-2-метилхинолина, где R=H, Cl, Br или NO_2 . Градуировочные графики линейны при концентрации серебра меньше 26 мкг/мл. Оптимальный интервал определяемых

концентраций 2,5-23 мкг/мл катиона Ag^+ . Методика применена для определения серебра фотографических фиксирующих растворах [90].

Разработана косвенная спектрофотометрическая методика определения серебра, основанная на вытеснении меди из диэтилдитиокарбамината Cu(I) . Фотометрирование проводят при 600 нм [91].

Разработана методика определения меди и серебра на основе применения в качестве комплексообразующего реагента о-метилбензолдиаминабензол-п-азобензола. Истинные молярные коэффициенты поглощения при 510 нм равны $7,79 \cdot 10^4$ и $2,21 \cdot 10^4$, общие константы устойчивости равны $3,41 \cdot 10^9$ и $1,80 \cdot 10^4$ соответственно. Погрешность определения меди и серебра составляет 2,3 и 3,1 соответственно [92].

Предложена методика спектрофотометрического определения Cu , Ag и Ni с помощью нового реагента - 5-(2-метил-4N-цианоэтил-N-бензилсульфониламинобензилиден) - роданина (I). Показано, что I образует комплексное соединение с Cu , Ni и Ag при комнатной температуре. Окраска развивается немедленно. Максимум оптической плотности находится при 420 нм. Соотношение $\text{Me:I}=1:2$. Определение не мешает присутствию 5-кратных количеств иона лития и калия, нитрата и ацетата. Мешают определению катионы Ln^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} и Te^{2+} [93].

Описана методика фотохимического спектрофотометрического определения следовых количеств серебра. Методика основана на фотохимическом образовании желтого Ag^0 под действием дифениламина в среде $5 \cdot 10^{-3}$ М водного раствора ПАВ Тритона X-100 [94].

Разработана методика кинетического спектрофотометрического определения следовых количеств серебра, основанная на каталитическом влиянии ионов Ag^+ на реакцию окисления салициловой кислоты персульфат-ионами при pH 5 и температуре 40°C в присутствии 2,2-дипиридила в качестве активатора. Определению мешают ионы меди Cu^{2+} [95].

Разработана методика экстракционно-спектрофотометрического определения катиона Ag^+ . Методика основана на экстракции в CCl_4 желтого комплекса Ag^+ с дифенилтиокарбазоном при $\text{pH} = 4-5$. Максимум оптической плотности экстрактов комплекса расположен при 460 нм. Градуировочный график линеен в интервале 0,1-2,5 мг/л Ag [96].

Известен [97] метод малых содержаний ионов серебра(I). Метод основан на реакции красителя виктория голубой с AgI_2 с образованием голубого ассоциативного комплекса в фосфатной буферной среде $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NaH}_2\text{PO}_4$. Молярный коэффициент погашения составляет $7,25 \cdot 10^4$. Градуировочный график линеен в интервале 4-250 мкг/л [97].

Предложен новый каталитический спектрофотометрический метод определения следовых количеств серебра, основанный на каталитическом эффекте Ag^{1+} на обесцвечивании по реакции метил фиолетовый с персульфатом калия в ацетатном буферном растворе HAc-NaAc с использованием фенантролина как активатора. Градуировочный график линеен в интервале 4,0-80 мкг/л ($n=11$).

Предложен метод [99] определения ионов серебра(I), основанный на каталитическом окислении метиленового синего персульфатом калия. Активатором является 2,2-дипиридила, растворителем - натрий додецилбензолсульфокислота. Интервал определяемых содержаний серебра составляет 0,008-0,040 мг/л.

Разработана методика флотационно-спектрофотометрического определения серебра, основанная на разложении под действием ионов серебра $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ с последующим взаимодействием анионного комплекса $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ с кристаллическим фиолетовым (КФ). Установлено межмолекулярное взаимодействие ассоциатов KFAgCN_2 и KF_4FeCN_6 с образованием ассоциата сложного состава $\text{KFAgCN}_2 \cdot 3\text{KF}_4\text{FeCN}_6$, в котором соотношение $\text{Ag} : \text{КФ} = 1:13$. Молярный коэффициент поглощения ассоциата равен $1,4 \cdot 10^6$. Разработана

методика определения серебра в полупроводниковом соединении AgGaS-AgGaSe в процессе роста кристаллов. Погрешность определения не превышает 5% [100].

Разработана высокочувствительная методика спектрофотометрического определения серебра, селективная и быстрая методика, основанная на быстрой реакции с катионом Ag^{1+} с 2-(2-хинолилазо)-5-диэтиламиноанилин (I). Молярный коэффициент погашения комплекса равен $1,39 \cdot 10^5$ при 580 нм. Градуировочный график линеен в диапазоне концентрации 0,01-0,6 мкг/мл [101].

Разработана спектрофотометрическая методика определения микроколичеств Ag^{1+} с использованием реагента N-аллил-N'-(натрий-п-аминобензолсульфонат) мочевины (I). Кажущийся молярный коэффициент погашения равен $4,5 \cdot 10^4$. Максимум оптической плотности находится при 410 нм. Градуировочный график линеен в интервале концентрации 0-0,6 мг/л катиона Ag^{1+} [102].

Предложена методика спектрофотометрического определения Ag^+ . В солянокислой среде 1 М HCl, Ag^+ образует комплексное соединение оранжево-красного цвета с реагентом 5-хлор-2-гидроксибензолазороданин. Комплекс максимально поглощает при длине волны 530 нм. Молярный коэффициент погашения равен $1,12 \cdot 10^5$ [103].

Предложен новый метод определения ультраследовых количеств Ag методом спектрометрии тепловых линз, основанный на том, что ион Ag^{1+} катализирует обесцвечивание реакции бромкрезолового зеленого, окисляемого персульфатом натрия в присутствии α, α' -дипиридина как активатора и Triton X-100 как сенсibilизатора. Градуировочный график линеен в диапазоне концентраций 0-1,6 кг/мл Ag. Предел обнаружения составляет $2 \cdot 10^{-2}$ нг/мл [104]

Предложена усовершенствованная методика определения серебра спектрофотометрическим методом с использованием бромпирогаллолового красного (I) и 1,10-фенантролина (II) в присутствии желатина. Применение стабильного тройного комплекса в несколько раз увеличивает концентрационный интервал (до 2,4 мкг/мл серебра). Увеличивается чувствительность и

правильность метода. Достигается высокая селективность определения в присутствии ЭДТА[105].

Разработан кинетико-спектрофотометрический метод определения 2-20 нг/мл катиона серебра, основанный на каталитической реакции окисления фуксина пероксодисульфатом калия при $pH=5$ в присутствии 1,10-фенантролина как активатора. Изменение светопоглощения измеряли при 544 нм через фиксированное время (6 мин). Предел обнаружения серебра 0,7 нг/мл. При определении 16 нг/мл серебра относительное стандартное отклонение 0.0095 ($n=10$). Методика применена для определения серебра в просроченных черных и белых фотопленках и результаты согласуются с полученными атомно-абсорбционной спектрометрией [106].

Твердофазная спектроскопия. В методе спектроскопии диффузного отражения измеряют функцию Кубелки-Мунка $F(R)$, а в твердофазной спектрофотометрии – значения оптической плотности [107].

Многие авторы исследовали теорию диффузного отражения, так как данная теория имеет большую актуальность и практическое значение во всех областях химии и физики.

Это уравнение описывает случай бесконечно толстого и непрозрачного слоя, имеющий место для мелких порошков при толщине слоя уже в несколько миллиметров: $F(R) = (1-R)^2/2R = \beta/S$, где R -относительное диффузное отражение, которое измеряется относительно стандарта MgO и $BaSO_4$, β – коэффициент поглощения, S – коэффициент рассеяния.

Диффузное отражение зависит от свойств полученного твердого образца, размеров его частиц, его влажности, плотности и гладкости его поверхности, зеркального отражения, люминесценции образца. Значение функции $F(R)$ увеличивается с уменьшением размера частиц, так как коэффициент рассеяния в этом случае уменьшается. Диффузное отражение сухих образцов значительно отличается по своей интенсивности от влажных образцов. Данное явление объясняется тем, что молекулы воды, находящиеся в атмосфере воздуха,

вытесняют молекулы адсорбата с поверхности носителя, это имеет место также для самих веществ.

Зеркальное отражение от поверхности кристалликов исследуемого образца способно накладываться и искажать диффузное отражение света, что приводит к значительному отклонению от истинных спектров. Для устранения данной проблемы применяют метод линейно – поляризованного света. При этом зеркальное отражение, сохраняя свою поляризацию, может быть погашено анализатором, а диффузно отраженный свет, изменяя свою поляризацию, проходит через анализатор. Согласно второму методу полученный образец следует сильно разбавить в непоглощающем стандарте и измерить его относительно чистого стандарта. Наилучшим белым стандартом диффузного отражения, который хорошо воспроизводится во всей спектральной области более чем на 95%, считается свеженапыленный MgO [108].

Метод спектроскопии диффузного отражения используется для определения микроколичеств элементов и, в том числе меди, в химии природных и сточных вод, для определения тяжелых металлов и опасных объектов в минеральном сырье и сельском хозяйстве.

В работе [109] авторы разработали высокочувствительную методику определения рения(VII) методом ТС. Полученный ионный ассоциат рения (VII) с бриллиантовым зеленым сорбировали на пенополиуретан. Измеряя напрямую изменение интенсивности окраски образовавшихся комплексов, получили конечный спектр соединения, который представляет собой широкую бесструктурную полосу с максимумом поглощения при длине волны 630нм. Более того, изучили влияние различных факторов на формирование аналитического сигнала: марки сорбента, температуры, рН среды, сопутствующих элементов.

Была разработана методика спектроскопии диффузного отражения и выбраны оптимальные условия комплексообразования и определения железа в хлориде алюминия. Предварительно образовавшийся комплекс сорбировали на анионообменник АВ-17 [110].

В работе [111] использовали реакцию диазотирования концевых толуидиновых групп пенополиуретана нитрит-ионами в кислой среде. Полученный полимерный катион сочетали с различными азосоставляющими соединениями для получения удобной аналитической формы для определения нитрит-ионов с помощью ТС.

Используя метод спектроскопии диффузного отражения была изучена сорбция пирокатехинового фиолетового и его комплекса с молибденом (VI) на анионите АВ-17х8. Установлено, что при оптимальных условиях сорбируется преимущественно монолигандный комплекс вещества [112].

Для определения ртути использовали предварительное сорбирование на силикагеле, химически модифицированном дипропилдисульфидными группами (ДПДСС). Предложенный сорбент хорошо извлекает ртуть в широком диапазоне кислотности. Полученный комплекс обрабатывали водно-этанольным раствором тиокетона Михлера (ТКМ), до образования красно-бордового цвета. Интенсивность полученных спектров диффузного отражения пропорционально увеличивается с повышением содержания ртути на поверхности силикагеля. Очень часто помимо ионов ртути реагент ТКМ взаимодействует с ионами золота(I), палладия(II), платины(II), серебра(II) и меди(I). Интенсивность окраски поверхности хоть и развивается достаточно быстро в течение 5 мин., однако через 15 мин. постепенно ослабевает, что несомненно влияет на интенсивность спектров СДО [113].

В работе [114] авторы подбирали подходящую сорбционную систему для определения золота(III) методом ТС с применением ряда реагентов, в том числе дитизона, хлорида олова(II), родамин 6Ж и др. Было рассмотрено три варианта использования реагентов для получения четкого аналитического сигнала на поверхности сорбента-анионита. После установления оптимального значения pH, было выяснено, что в спектрах диффузного отражения наблюдается четкий максимум функции Кубелки - Мунка только после предварительного концентрирования окрашенного соединения золота. Исходя из максимума

отражения, установили, что родамин 6Ж лучше всего подходит для ТС, так как остальные реагенты не показали высокого значения функции Кубелки – Мунка.

Спектроскопия диффузного отражения была использована для определения ионов никеля после предварительного концентрирования его сорбцией на модифицированном диметилглиоксime (ДГ) и бензилдиоксime (БД) иммобилизованных на силохроме СХ-120 [115]. Были установлены: оптические характеристики полученных комплексов, как в водной, так и в твердой фазе, изменение функции Кубелки – Мунка в зависимости от различных значений рН, влияния тартрат – ионов. Максимумы отражения полученных спектров монотонно увеличиваются с увеличением концентрации никеля, достигая максимального значения при 90мкг. Более того, методом диффузного отражения измерили цветометрические характеристики окрашенных комплексов: светлоту, насыщенность, световой тон, яркость.

Разработана методика сорбционно-фотометрического определения 1-нафтиламина при помощи ТС. Предварительно 1-нафтиламин сорбировали в виде 4-нитрофенилфзопроизводного с использованием пенополиуретана (ППУ). Были сняты спектры поглощения с максимумом оптической плотности при 520нм., которая пропорционально увеличивается с увеличением концентрации азопроизводного. Полученные спектры отражения того же азопроизводного сорбированного на ППУ показывают небольшой батохромный сдвиг максимумов по сравнению со спектрами поглощения, следовательно, процесс сорбции, сам сорбент и взаимодействие сорбента с сорбатом значительно влияет на аналитический сигнал определяемого образца. Исследовано влияние кислотности раствора и концентрации тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония на сорбцию азопроизводного[116].

По спектрам диффузного отражения изучали радиационные дефекты в мелкодисперсном порошкообразном оксиде алюминия. Сравнивая спектры отражения до облучения, с широкой полосой $\lambda=510\text{нм}$, и после облучения, авторы

сделали вывод, что порошок с размером гранул $d=40\text{мкм}$ оказывается более чувствительным к воздействию γ – излучения [117].

Для прямого определения следовых количеств алюминия методом твердофазной спектроскопии использовали реагент циановый Эриохром–R [118]. Предварительно образовавшийся комплекс алюминия сорбировали на разные носители, сорбционная способность образца увеличивается в последовательности: анионит < силикагель < целлюлоза. Исследованы основные спектральные характеристики, и экспериментальные параметры комплекса алюминия. Установлена минимальная концентрация исследуемого образца, методика была опробована на реальных образцах.

Спектроскопия диффузного отражения была использована для прямого определения индия, который предварительно концентрировали сорбированием на силикагеле в виде комплексов с ПАН и ПАР. Установлены оптимальные спектральные и сорбционные параметры. Изучено влияние изменения концентрации металла на функцию Кубелки – Мунка[119].

В работе [120] авторы определяли следовые количества металлов при помощи тонкослойной хроматографии и методом ТС. Ионы металлов меди, кобальта, никеля были разделены хроматографией после взаимодействия с рубеановой кислотой, затем, после нахождения оптимальных параметров образования хелатов, были получены спектры отражения. Метод был апробирован и применяется для анализа в геохимии и анализе пищевых продуктов.

При помощи функции Кубелки – Мунка установлены основные факторы, влияющие на коэффициент отражения исследуемых красителей. Предварительно их разделили тонкослойной хроматографией и абсорбировали на глиноземе[121].

Твердофазная спектроскопия в основном сочетается с методами сорбирования и хроматографией. Однако данные методы предполагают измерение коэффициента отражения исследуемых образцов только на пластинах или в соответствующих ячейках, что значительно ограничивает данный метод

определения. Поэтому в работе [122] был предложен метод предварительного концентрирования цветных комплексов ртути на поверхности бумаги фильтра. Из нескольких видов фильтровальной бумаги и была выбрана whatman 120. Более того, были сняты спектры диффузного отражения чистого комплекса ртути с различными концентрациями, затем было исследовано влияние различных сопутствующих ионов металла на оптический сигнал ртути. Установлено, что ионы щелочных и щелочноземельных металлов не влияют на определение ртути; присутствие ионов Sn^{2+} , Pb^{2+} уменьшает и увеличивает соответственно значение отражательной способности образца ртути, а ионы Cu^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} значительно изменяют эталонный спектр комплекса ртути, более того в присутствии этих металлов иногда совершенно невозможно определить ртуть.

Спектроскопия диффузного отражения в ближайшей ИК - области спектра широко применяется в сельском хозяйстве для определения показателя качества пищевых и сельскохозяйственных продуктов и материалов [123]. Данный метод был признан американской ассоциацией по химии зерна в качестве стандарта для определения белка, влаги, жира, соли в пшеницы.

Применение методик ИК - спектроскопии для изучения качественного состава минералов - кордиеритов нежелательно, так как анализируемый образец загрязняется мешающими элементами матрицы и парами масел, применяемыми в процессе анализа. Поэтому метод ИК - спектроскопии диффузного отражения был признан оптимальным для определения и идентификации молекул газов внутри структуры минералов - клатратов – кордиерита [124]. Сначала получали спектры в режиме пропускания и отражения в процессе ИК – сканирования, затем образец снимали только в режиме отражения в единицах функции Кубелки – Мунка относительного внутреннего стандарта. Полученные спектры исследовали, сопоставляя одинаковую область спектра, в пределах которой наблюдаются колебания всех основных компонентов минерала – H_2O , CO_2 , C_nH_m . Установлено, что все они отчетливо выявляются в пределах полученных спектров и спектр сравнения идентичен спектрам образца.

1.4 Образцы твердофазной спектроскопии

Главная проблема твердофазной спектроскопии заключается в создании образцов-излучателей, характеризующихся инертностью, плоской поверхностью, длительностью хранения.

Для получения образцов в основном используют процесс сорбирования. Однако полученные образцы являются неоднородными и способны реагировать с молекулами адсорбента и воды. Процесс изготовления предлагаемых производителями ячеек для образцов-излучателей является трудоемким и продолжительным.

Для оценки правильности результатов анализа, проверки качества результатов измерений чаще всего используют стандартные образцы (СО). Обязательными требованиями применения СО в химическом анализе являются: высокое качество, близкий состав и свойства к анализируемым пробам. Стандартный образец используется не только для контроля точности результатов анализа, но на различных стадиях химического анализа.

Применение стандартных образцов для градуирования сводится к получению градуировочной характеристики, которая специфична для определяемого вещества. Используя данную характеристику, можно сопоставить значение аналитического сигнала с содержанием определяемого компонента. При этом стандартные образцы так же должны отвечать двум требованиям, указанным выше.

Роль СО и сферы, в которых они применяются, значительно возрастает и расширяются. Это связано с все более высокими требованиями к правильности химического анализа, с трудностью получения верных результатов в количественном анализе и других сложных процессах, с увеличением количества анализируемых объектов, с развитием новых методов и методик анализа, с расширением сфер применения аналитических приборов, в основе которых лежит метод градуирования. Градуировочные характеристики, полученные для каждого

вещества, специфичны, очень часто процесс градуировки осуществляется непосредственно на месте расположения оборудования, поэтому требования к СО разного типа возрастают.

В анализе сложных объектов стандартные образцы применяются на разных стадиях, особенно на стадиях трудноконтролируемых операций, таких как разложение пробы, разделение и концентрирование.

Если говорить о методах анализа, то СО используются во всех группах методов, при этом стандартный образец может быть как универсальным, так и специфичным.

Стандартные образцы могут быть получены двумя способами. Один из них – это отбор материала для стандартного образца из природного вещества. Второй – специальное изготовление. Однако отбор пробы из сложного природного объекта характеризуется неоднородностью и не является представительным. Поэтому стандартные образцы чаще специально изготавливают, такой принцип может облегчить получение однородного продукта. Наиболее важным требованием к изготовленному стандартному образцу являются сходство, а в некоторых случаях тождественность с материалом пробы, однородность и одинаковое агрегатное состояние.

Изготовление стандартных образцов проводят различными способами: составлением смесей веществ из исходных веществ, выплавкой металлов и сплавов с дальнейшим диспергированием или механической (прокатка, волочение) и термической обработкой, реже с использованием более сложных способов (нанесение гальванических и электровакуумных покрытий, ионная имплантация).

Большинство используемых СО – это твердые вещества. Поэтому главной проблемой изготовления стандартных образцов, особенно твердых стандартов, является необходимость уменьшения неоднородности и контроль устранения погрешностей, связанных с ней. В процессе получения стандартных образцов следует учитывать не только причины и закономерности образования

неоднородности, но и ее вклад в погрешность результатов анализа. В зависимости от количества вещества, необходимого для однократного получения аналитического сигнала, можно говорить об отсутствии неоднородности, так как в случае небольших количеств материала она ликвидируется растворением навески, интегрированием потока излучения и т.д. Исследование однородности проводится в три стадии. На первой стадии исходный материал подвергается тщательной обработке и всестороннему анализу: устанавливают структурные особенности, твердость, хрупкость и плотность исходного материала, находят крупные зоны, между которыми определяемый образец может распределяться неравномерно. На основании полученных результатов выбирается схема дальнейшей обработки и исследования конечного СО. Вторая стадия – обработка исходного материала. Часто используют разные приемы обработки с учетом всех химических и физико-химических процессов, которые дают возможность улучшить однородность отправного материала, например, за счет плавления, перемешивания сплава и охлаждения в специальных формах.

Для уменьшения неоднородности в изготовленном стандартном образце контролируют не неоднородность каждого аттестованного компонента, а распределение компонентов – индикаторов однородности. Часто однородность СО с одинаковым составом может изменяться при транспортировке и хранении, поэтому подобные образцы не взаимозаменяемые. Такого рода изменениям чаще всего подвергаются СО для спектрального анализа сложных объектов: оказывают влияние масса, конфигурация и дисперсность частиц [125].

При исследовании вопроса, связанного с измерением отражения, выбирают чаще всего белый стандарт, чтобы избежать какого-либо взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом. На сегодняшний день в качестве стандартных образцов и образцов-излучателей в твердофазной спектроскопии применяют в основном сорбированные комплексы определяемого элемента с органическим реагентом на твердой фазе. В качестве основы используют различные материалы:

ионообменники и их модификации, силикагель и его модификации, пенополиуретаны, поливинилхлорид, кремнеземы.

В работе [112] образец для спектроскопического определения Mo(VI) получали сорбцией его комплекса с пирокатехиновым фиолетовым на анионите АВ-17х8.

Для изучения цветометрических характеристик комплекса тиоцианата железа (III) методом твердофазной спектроскопии проводили предварительную сорбцию на твердую фазу анионообменника АВ-17[109].

В работе [114] для определения золота(III) методом СДО образцы - излучатели получали предварительным отделением ионов металла с помощью подходящего сорбента, затем на носителе получали комплексное соединение концентрата металла с органическим реагентом. В качестве сорбентов использовали макропористый органический ионообменник АВ-17-10П и его гелевый аналог АВ-17-8. Эти сорбенты имеют одинаковые функциональные группы и полимерную матрицу, в основе которой лежит стирол и дивинилбензол, но различаются физической структурой. Установлен оптимальный органический реагент – родамин 6Ж. Исследованы сорбционные и спектральные свойства ионитов, определено, что функция отражения гелевого ионита больше максимума отражения его пористого аналога.

Стандартные ионообменники с концентратом определяемого металла в виде комплекса с органическим реагентом в качестве образцов – излучателей для метода ТС применяются достаточно широко, однако они не лишены недостатков: часто наблюдается сильное влияние посторонних ионов. Поэтому носитель предварительно модифицируют сорбцией органического реагента на ионообменник стандартного типа, такая операция требует дополнительных затрат времени и денег, более того, увеличение размера молекулы сорбата часто приводит к резкому уменьшению сорбции из-за так называемого «ситового» эффекта[126].

Пенополиуретан предложен в качестве твердого носителя для определения нитрит – ионов с помощью ТС [111]. Предварительно проводили реакцию диазотирования толуидиновых групп ППУ нитрит – ионами в кислой среде, образовавшийся полимерный катион в сочетании с разными азосоставляющими дает различные окрашенные полимеры, которые в данном случае служат образцами – излучателями.

Для измерения интенсивности окраски ионного ассоциата рения(VII) с бриллиантовым зеленым сорбировали на пенополиуретане в виде органических соединений и получали образец – излучатель[109].

В работе [116] методом ТС определяли непосредственно 1-нафталиамин в твердом образце, эталон был получен предварительным сорбированием 1-нафталина в виде 4-нитрофенилазопроизводного на твердом носителе ППУ. Установлено, что сорбционное равновесие устанавливается в течение 60 мин.

Однако сорбент - пенополиуретан имеет существенные недостатки. ППУ представляет собой практически твердую пену и обладает определенными флотационными свойствами, поэтому возникает проблема на стадии контакта сорбента с раствором, время сорбции увеличивается значительно.

Применение более дешевого, доступного и распространенного сорбента силикагеля и его производных позволяет снять некоторые недостатки ППУ.

Модифицированный дипропилдисульфидными группами (ДПДСС) силикагель выступает в качестве основы для непосредственного определения ртути (I,II) в образце – излучателе методом ТС с помощью водно –этанольного раствора тиокетона Михлера, который окрашивает поверхность сорбента в красно –бордовый цвет[113].

В работе [115] в качестве образцов для определения никеля методом ТС использовали сорбированные на модифицированном силикагеле силихроме СХ-120 - металл. Предварительно СХ-120 в течение 30 мин обрабатывали раствором диметилглиоксима (ДГ) и бензилдиоксима (БД) с ацетоном по причине плохой

растворимости последних, затем растворитель испаряли. Эти дополнительные операции значительно удлиняют процесс анализа и усложняют его.

Так же на основе силохрома СХ-120 и предварительно сорбированных на него органических реагентов ПАН и ПАР, были получены образцы – излучатели для определения индия [119].

В работе [118] эталоны для определения алюминия(III) методом СДО получали модификацией различных носителей при помощи цианового Эриохрома-R, модифицированные носители по способности сорбировать алюминий расположены в следующей последовательности анионит АВ-17 < силикагель < целлюлоза.

Применение в методе ТС в качестве образцов-излучателей сорбированных комплексов ионов металлов с органическими реагентами в качестве лигандов на инертном носителе характеризуется большим количеством недостатков. В том случае, когда наблюдается процесс только физической адсорбции, спектр отражения изменяется по сравнению со спектром свободных молекул: спектр расширяется, полосы смещаются в длинноволновую область, некоторые максимумы сглаживаются и присутствуют в виде плеч. В случае хемосорбции появляются аналогичные сильные изменения спектра отражения по сравнению со спектром свободных молекул [127].

Указанные проблемы могут быть решены путем получения образцов с применением экстракции ионов металлов легкоплавкими экстрагентами. Экстракция в таких системах характеризуется высокими значениями коэффициентов распределения, высокой степенью концентрирования. Образцы на основе легкоплавкой матрицы отличаются гомогенностью распределения, гладкой поверхностью, практическим отсутствием растворимости в воде, устойчивостью в течение продолжительного времени [128].

В работах [129-132] изучалась возможность определения серебра(I) в твердых экстрактах стеариновой кислоты, тиосемикарбазида и гидрохлорида семикарбазида и смесями этих экстрагентов методом твердофазной

спектроскопии. Установлено, что для получения воспроизводимых значений абсорбции и функции отражения анализируемые образцы должны отвечать ряду определенных требований.

Выводы из обзора литературы

1. По природе донорного атома экстрагенты можно классифицировать как азот-, фосфор-, кислород- и серусодержащие. В экстракции ионов серебра(I) наибольшее значение имеют серусодержащие и азотсодержащие реагенты.

2. Для определения серебра применяют различные методы: электрохимические, атомно-эмиссионную, атомно-флуоресцентную, рентгенофлуоресцентную, атомно-абсорбционную спектроскопию, -нейтронно-активационный и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, фотометрию, твердофазную спектроскопию. В методах прямого определения очень редко сочетаются селективность и точность определения химическими методами. Поэтому применение этих методов для низких содержаний элемента предполагает предварительную химическую обработку. Для повышения селективности и концентрирования чаще применяют предварительную экстракцию жидкими органическими растворителями.

3. Среди методов определения ионов серебра(I) перспективным является метод твердофазной спектроскопии, позволяющий сочетать преимущества экстракции. Главная проблема твердофазной спектроскопии заключается в создании образцов-излучателей, характеризующихся инертностью, плоской поверхностью, длительностью хранения. Для получения образцов в основном используют процесс сорбирования. Однако полученные образцы являются неоднородными и способны реагировать с молекулами адсорбента и воды. Процесс изготовления предлагаемых производителями ячеек для образцов-излучателей является трудоемким и продолжительным.

4. Использование экстракции легкоплавкими органическими веществами (ЛОВ) позволяет заменить токсичные и пожароопасные жидкие

растворители на безопасные с одновременным повышением эффективности извлечения веществ.

5. Образцы сравнения на основе ЛОВ характеризуются идентичностью (или близостью) состава с составом анализируемых образцов, что является важной предпосылкой для решения актуальной проблемы разработки стандартных образцов.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реагенты, аппаратура и техника эксперимента

В работе использованы оксиды серебра (I), меди (II), цинка, свинца (II), а также нитраты, хлориды, железосаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) указанных элементов квалификации не ниже «ч. д. а».

Стеариновую кислоту очищали перекристаллизацией из этанола, чистоту реагента контролировали определением температуры плавления. Технические фракции высших карбоновых кислот использовали без перекристаллизации.

В качестве инертного разбавителя применяли парафины, состоящие из нормальных предельных углеводородов с длиной цепи не менее 20 атомов углерода.

Тиосемикарбазид и семикарбазид солянокислый квалификации «х.ч.» дополнительной очистке не подвергали.

Органические промышленные растворители квалификации «х.ч.» очищены до степени чистоты, удовлетворяющей требованиям эксперимента следующими методами.

Большую часть воды из 95%-ного раствора этанола удаляли кипячением с обратным холодильником над свежей негашеной известью CaO и последующей перегонкой. Для удаления следов воды полученный этанол кипятили с Mg (стружка) и несколькими каплями CCl_4 или CHCl_3 (катализатор) и перегоняли.

Хлороформ встряхивали с концентрированной H_2SO_4 , промывали водой, сушили над CaCl_2 и перегоняли.

Горячий четыреххлористый углерод очищали концентрированным спиртовым раствором KOH от примеси CS_2 , сушили над CaCl_2 и перегоняли над P_2O_5 .

Для приготовления стандартного раствора ионов серебра(I) использовали нитрат серебра квалификации (ч.д.а.).

Рабочие растворы готовили разбавлением стандартного раствора серебра(I) деионизованной водой. Стандартные растворы меди(II) и свинца(II) готовили растворением соответствующих оксидов квалификации (х.ч.) в азотной кислоте (1:1), раствор цинка(II)-растворением металлического цинка (х.ч.) в серной кислоте (1:5) квалификации (х.ч.) при нагревании, раствор железа(III) - растворением железоммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в воде, содержащей 5 мл концентрированной H_2SO_4 .

Экстракцию проводили в стеклянном экстракционном сосуде. Контроль температуры в реакционном сосуде осуществлялся с помощью термостата марки - U1-ТЖ-0-03.

Экстракцию проводили следующим образом: водный раствор серебра(I) помещали в реакционный сосуд, с помощью иономера Эксперт-001 создавали необходимое значение рН, вносили рассчитанное количество экстрагента и после его расплавления встряхивали сосуд в течение 3 мин. После экстракции твердый экстракт отделяли от водной фазы. В водной фазе измеряли равновесное значение рН.

Распределение ионов металла между органической и водной фазами контролировали атомно-абсорбционным, фотометрическим методами. Атомно-абсорбционное определение серебра(I) проведено на атомно-абсорбционном спектрометре «КВАНТ-Z.ЭТА» (фирма «Кортек», Россия). В качестве защитного газа использовали аргон высокой чистоты. При фотометрическом методе контроль степени экстракции серебра(I) проводили также по водной фазе экстракцией с дитизоном в четыреххлористом углероде.

Спектры диффузного отражения и поглощения снимали на спектрофотометре Cary 100 Scan UV-Visible Spectrophotometer в виде таблеток диаметром 25мм, отлитых на стеклянной, обработанной спиртом поверхности. Количество ионов металла в органической фазе определяли непосредственно в твердых экстрактах путем измерения интенсивности поглощения и отражения, а

также по разности концентрации ионов металла между исходной и оставшейся в водном растворе.

ИК-спектры стеариновой кислоты, тиосемикарбазида, семикарбазида, соединений серебра(I) в расплаве смесей семикарбазида в стеариновой кислоте и тиосемикарбазида в стеариновой кислоте сняты на спектрометре Specord 75 IR в виде суспензии с вазелиновым маслом и в таблетках с бромидом калия в области частот $3600-600 \text{ см}^{-1}$.

Рентгенографические исследования выполнялись на рентгеновском дифрактометре X'Pert PRO фирмы Philips. В качестве образцов для исследований использовались кольцевые образцы - свидетели, которые устанавливались в держатель дифрактометра плоских образцов. Рентгенограммы полного спектра в интервале углов $2\theta = 5-120^\circ$ снимались с использованием медной рентгеновской трубки при напряжении 30 кВ и силе тока 10 мА. Шаг сканирования составлял 0,02 градуса, время измерения интенсивности дифрагированного излучения при этом шаге 1,0 секунда. Расшифровка рентгенограмм осуществлялась в полуавтоматическом режиме с помощью программного обеспечения X – Pert Quantifi и выбором кандидатов из базы данных, прилагаемой к дифрактометру.

Разработана методика и проведен синтез комплексных соединений серебра (I) в системах с тиосемикарбазидом и семикарбазидом солянокислым в расплаве стеариновой кислоты. Полученные соединения изучены методами твердофазной спектроскопии, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

2.2 Методы контроля экстракции ионов серебра(I)

Содержание ионов серебра(I) в водной фазе определяли методами атомно - абсорбционной спектроскопии и экстракционно - фотометрического метода с применением дитизона.

2.2.1 Методика определения ионов серебра(I) и сопутствующих элементов атомно-абсорбционной спектроскопией

Серебро. Концентрация исходного стандартного раствора серебра (I) составляла 1 мг/мл. Для построения градуировочного графика атомно-абсорбционного определения серебра(I) в пластиковых пробирках на 1мл готовили растворы с концентрациями серебра: 1,5, 3, 4,5, 6 мкг/л методом разбавления. Затем раствор дозировали 4 раза по 5мкл в графитовую кювету, которую предварительно тщательно обжигали. Процесс атомизации, количественного и качественного определения серебра(I) контролировался программами нагрева печи и атомизации спектрометра, заранее заложенных в программное обеспечение прибора таблица 1. Аналитические условия атомно-абсорбционных определений серебра приведены в таблице 2.

Таблица 1 – Оптимальные условия определения серебра атомно - абсорбционным методом

Программа нагрева печи				
Этап	Наращение, с	Выдержка, с	Температура, °С	Газ
Испарение	9	9	50	есть
Пиролиз 1	9	9	60	есть
Пиролиз 2	9	9	900	есть
Пиролиз 3	0	1	900	нет
Атомизация	0	800мс	2100	нет

Таблица 2 – Аналитические условия атомно - абсорбционных измерений

Элемент	Длина волны, нм	Щель монохроматора, нм	Режим ЛПК	Ток ЛПК, мА	Напряжение ФЭУ, В
Ag	328.1	0.5 мм	импульсный	10	306

Результаты измерений оптической плотности приготовленных растворов серебра(I) представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты измерений растворов серебра (I) различных концентраций методом атомно-абсорбционной спектроскопии

C(Ag), мкг/л	Абсорбция	
	Пик, Б	Интеграл, Б·с
0,0	0,0006	-0,0001
1,5	0,3620	0,0689
3,0	0,6837	0,1305
4,5	0,9060	0,1889
6,0	1,0852	0,3342

На рисунке 1 представлен график зависимости абсорбции от концентрации ионов серебра(I) (рисунок 1).

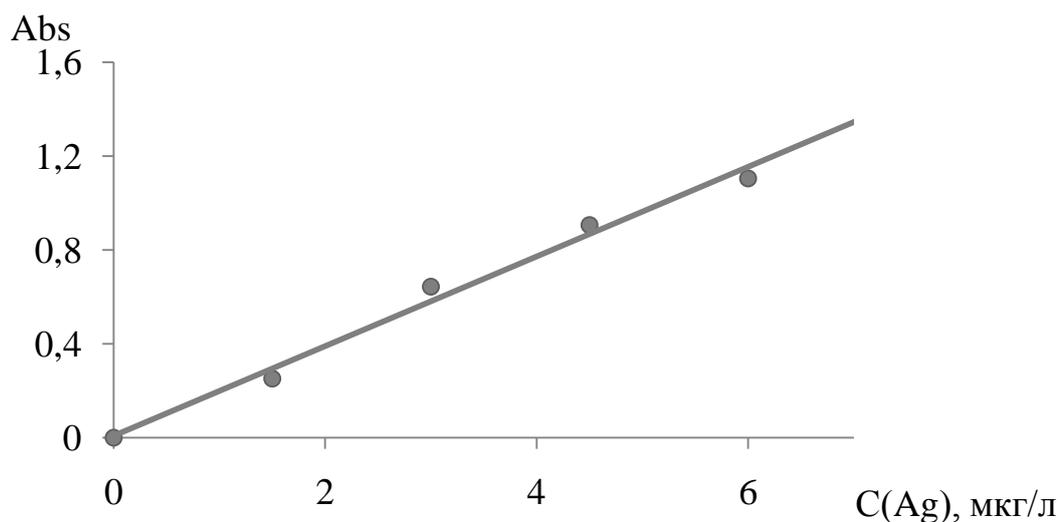


Рисунок 1 – Градуировочный график атомно - абсорбционного определения серебра(I)

Полученный градуировочный график хорошо согласуется с графиком в программе прибора, что указывает на правильность приготовления стандартных растворов.

Сопутствующие элементы. Оптимальные условия атомно-абсорбционного определения исследуемых металлов представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Оптимальные условия атомно - абсорбционного определения металлов на спектрометре «КВАНТ-Z.ЭТА»

Элемент	Длина волны, нм	Ток ЛПК, мА	Напряжение ФЭУ, В	Ширина щелей, нм	Аликвота, мкл	Фактор разбавления
Cu(II)	324,8	10	337	1,0/ 1,0	5	1
Zn(II)	213,9	10	382	0,5/0,5	5	1
Pb(II)	213,6	25	369	0,5/1,0	5	1
Fe (III)	372.0	25	322	0,5/1,0	5	1

Аналогично серебру получены результаты определения различных концентраций ионов меди(II), цинка(II), свинца(II) различных концентраций методом атомно-абсорбционной спектроскопии (таблица 5). По полученным данным построены соответствующие градуировочные графики.

Таблица 5 – Результаты измерений растворов меди, цинка, свинца различных концентраций методом атомно-абсорбционной спектроскопии

Сопутствующий элемент	C_{Ag} , мкг/л	Пик, Б	Интеграл, Б·с
1	2	3	4
Cu	0	0,0043	-0,0006
	20	0,2470	0,0229
	40	0,4827	0,0576
	60	0,7341	0,1159
Zn	0	0,0110	-0,0006
	0,5	0,3433	0,0819
	1	0,5383	0,1208
	1,5	0,8453	0,1250
	2	1,0644	0,2416
Pb	0	0,0008	-0,0002
	10	0,0098	0,0013
	20	0,0177	0,0026

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4
Pb	30	0,0245	0,0038
	40	0,0301	0,0045
Fe	0	0,0074	0,0015
	50	0,0549	0,0122
	100	0,0829	0,0197
	150	0,1159	0,0291

2.2.2 Экстракционно - фотометрическое определение серебра(I) с дитизоном

Из фотометрических методов определения серебра наиболее важным является экстракционно-фотометрический с применением дитизона. Метод основан на образования окрашенного в желтый цвет внутрикомплексного соединения дитизона с ионами серебра(I) в кислой среде. Образующееся соединение хорошо растворяется в ряде органических растворителей, в том числе и четыреххлористом углероде. Дитизонатный метод достаточно чувствительный, молярный коэффициент погашения равен $3,05 \cdot 10^4$.

Методика эксперимента. Для построения градуировочного графика определения ионов серебра(I) готовят подкисленные (до 1-2 н HNO_3 или H_2SO_4) растворы, содержащие различные концентрации ионов серебра, не превышающие 80 мкг. Подготовленные растворы экстрагируют 0,001%-ным раствором дитизона в четыреххлористом углероде. Далее ионы серебра(I) из экстрактов реэкстрагируют 1 н HCl . После отделения фаз в водный раствор добавляют небольшое количество трилона Б в качестве маскирующего реагента, рН раствора доводят до значения 4-5 и экстрагируют раствором дитизона в CCl_4 . Органическую и водную фазы отделяют в делительной воронке. Экстракт дитизоната серебра вводят в мерную колбу на 50(или 25) мл, до метки доводят органическим растворителем и проводят фотометрирование при 462 нм

относительно четыреххлористого углерода. Полученные результаты сведены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты экстракционно – фотометрического определения ионов серебра(I) с дитизоном

C(Ag), мкг/50мл	10	20	30	40
A	0,13	0,26	0,38	0,51

По данным указанной таблицы построен график зависимости оптической плотности от концентрации серебра(I) (рисунок 2).

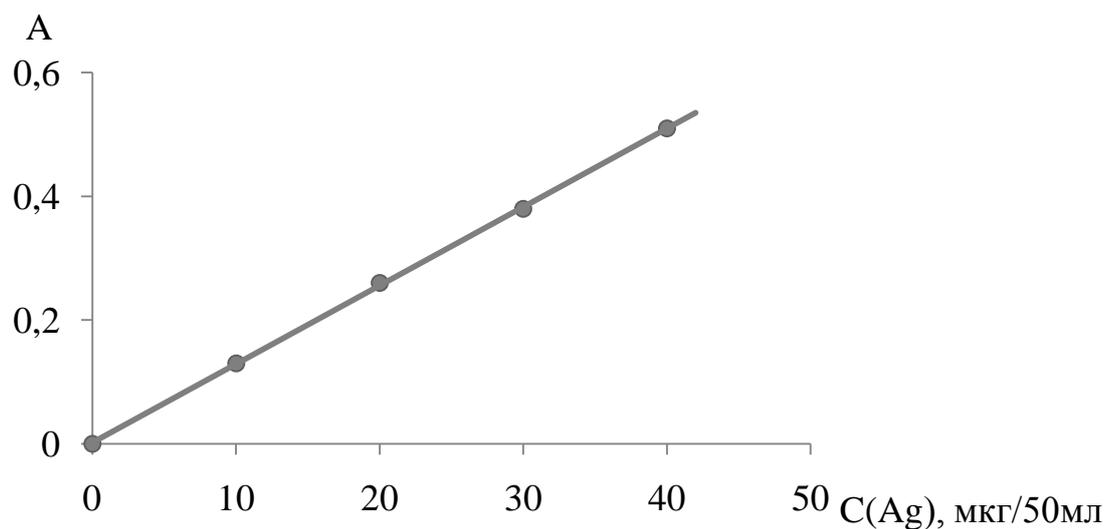


Рисунок 2 – Градуировочный график экстракционно - фотометрического определения ионов серебра(I) с дитизоном

Глава 3 ЭКСТРАКЦИЯ СЕРЕБРА (I) В СИСТЕМЕ ВОДНЫЙ РАСТВОР - РАСПЛАВ АМИДА И СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ

С целью установления возможности количественного и селективного извлечения серебра(I) из водных растворов исследованы и систематизированы закономерности влияния рН водной среды, концентрации ионов металла и реагентов в инертных растворителях, продолжительности контакта и соотношения объемов фаз, температуры на степень экстракции металла в системах: водный раствор–расплав амида и стеариновой кислоты.

3.1 Система водный раствор - тиосемикарбазид в расплаве стеариновой кислоты

3.1.1 Влияние продолжительности контакта фаз

Исследование влияния времени экстракции на извлечение ионов серебра(I) проводилось при постоянных значениях других факторов. Концентрация металла составляла 10^{-3} моль/л. Интервал продолжительности контакта фаз варьировали от 0,5 до 5 мин. Найдено, что в изученных системах для количественного извлечения (99,99%) серебра достаточно двух минут и при дальнейшем увеличении времени экстракции и изменении концентрации металла от 10^{-4} до 10^{-2} моль/л степень экстракции и время достижения экстракционного равновесия остаются постоянными (рисунок 3).

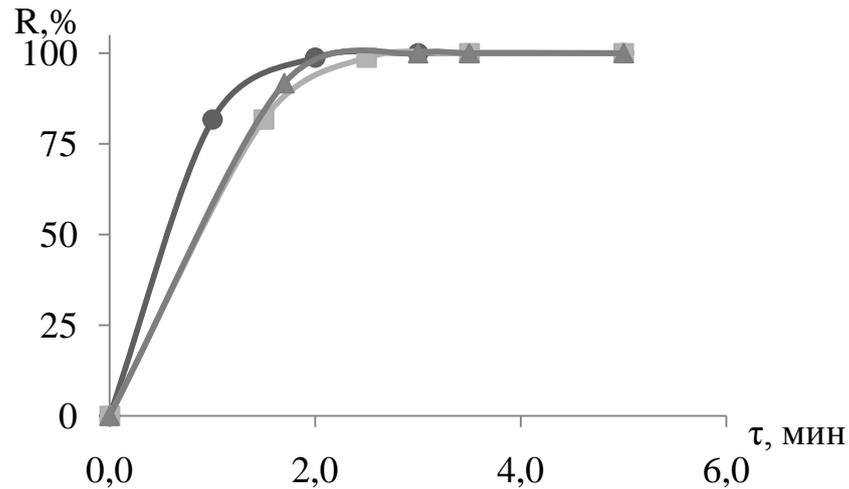


Рисунок 3 – Зависимость степени извлечения ионов серебра (I) от продолжительности контакта фаз в системе водный раствор – тиосемикарбазида в расплаве стеариновой кислоты для различных концентраций металла

■ – 10^{-4} моль/л, ▲ – 10^{-3} моль/л, ● – 10^{-2} моль/л

3.1.2 Влияние температуры

В жидкостной экстракции изменение температуры влияет на коэффициент распределения металлов и состав образующихся комплексов. Представляет интерес изучить влияние температуры на эффективность экстракции в системах с легкоплавкими экстрагентами. Изучена экстракция ионов серебра(I) в интервале температуры 80-90⁰С (рисунок 4). Найдено, что в указанном интервале ионы серебра(I) извлекаются количественно.

Следует отметить, что изменение концентрации металла от 10^{-4} до 10^{-2} моль/л не влияет на температурный интервал экстракции.

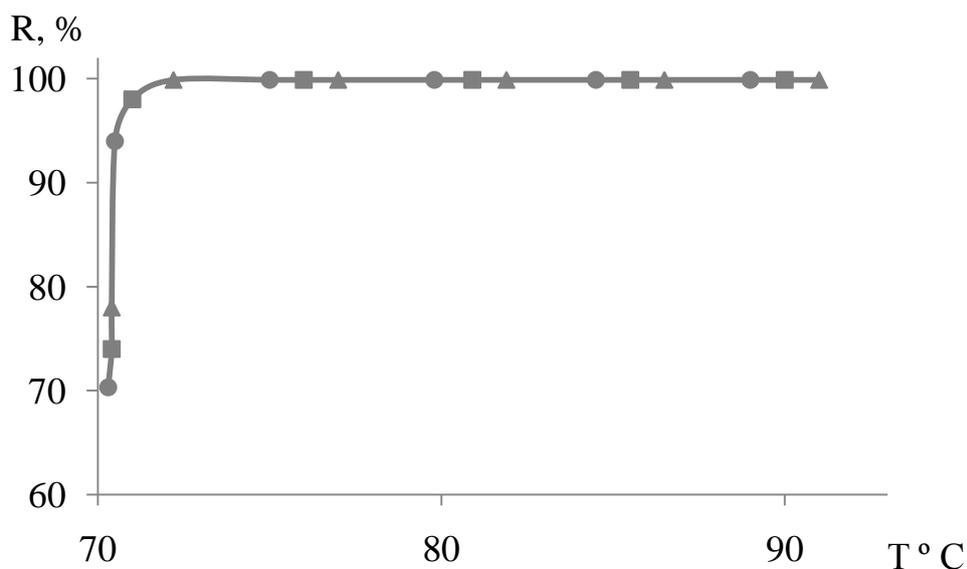


Рисунок 4 – Зависимость степени извлечения ионов серебра (I) от температуры в системе водный раствор – расплав смеси тиосемикарбазида и стеариновой кислоты для различных концентраций металла

■ – 10^{-4} моль/л, ▲ – 10^{-3} моль/л, ● – 10^{-2} моль/л

3.1.3 Влияние соотношения объемов органической и водной фаз

Соотношения объемов фаз варьировали в интервале 1:4 – 1:100. Установлено, что степень экстракции серебра и время достижения экстракционного равновесия постоянны в указанном интервале соотношений объемов фаз. На основании полученных результатов сделан вывод о применимости расплава стеариновой кислоты с тиосемикарбазидом для абсолютного концентрирования серебра в 100 раз за одну операцию экстракции. Органическая и водная фазы легко разделяются. Это исключает процесс длительного отстаивания, время достижения экстракционного равновесия остается постоянным. При встряхивании смеси эмульсия не образуется.

3.1.4 Влияние кислотности

Влияние этого фактора на количественное извлечение ионов серебра(I) изучено в интервале рН= 1-8. Аликвоту из водного раствора серебра (I) с титром 1мг /мл наливали в стакан и с помощью растворов азотной кислоты и аммиака

создавали определенное значение рН. Этот водный раствор наливали в экстракционный сосуд и вносили 0,364 г тиосемикарбазида и 3,388г стеариновой кислоты и термостатом выдерживали температуру 80⁰С. После расплавления органических веществ серебро экстрагировали в течение 3 мин. Раствор сливали в чистый стакан и охлаждали до комнатной температуры, органическую фазу отделяли от водной фазы и определяли равновесный рН. Отбирали аликвоту из водной фазы и определяли концентрацию серебра(I) атомно-абсорбционным методом. Содержание серебра в органической фазе определяли по разнице концентраций начальной и водной фаз. Полученные результаты сведены в таблице 7. На основе полученных данных построена зависимость степени экстракции от рН водного раствора (рисунок 5)

Таблица 7 – Результаты изучения экстракции серебра (I) в зависимости от кислотности водной фазы в системе водный раствор-тиосемикарбазид в расплаве стеариновой кислоты

рН равн.	C _{Me} в вод. фазе		C _{Me} в орг. фазе		D	lgD	R, %	S	$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$ %
	мкг/л	10 ⁻³ моль/л	мкг/л	10 ⁻³ моль/л					
0,9	608	0,281	392	0,73	2,58	0,41	39,2	0,09	39,2±0,06
1,2	483	0,224	517	0,96	4,28	0,63	51,7	0,09	51,7±0,06
2,7	348	0,161	652	1,21	7,50	0,88	65,2	0,07	65,2±0,05
4,3	137	0,06	863	1,60	26,63	1,43	86,3	0,08	86,3±0,06
4,6	80	0,04	920	1,70	42,6	0,66	92,0	0,06	92,0±0,04
4,8	51	0,024	949	1,76	73,20	1,86	94,9	0,04	94,9±0,03
5,0	2	0,001	998	1,85	1848	3,27	98,8	0,03	98,8±0,02
6,25	1	0,0005	999	1,85	3700	3,56	99,9	0,01	99,9±0,01
7,00	1	0,0005	999	1,849	3700	3,56	99,9	0,01	99,9±0,01

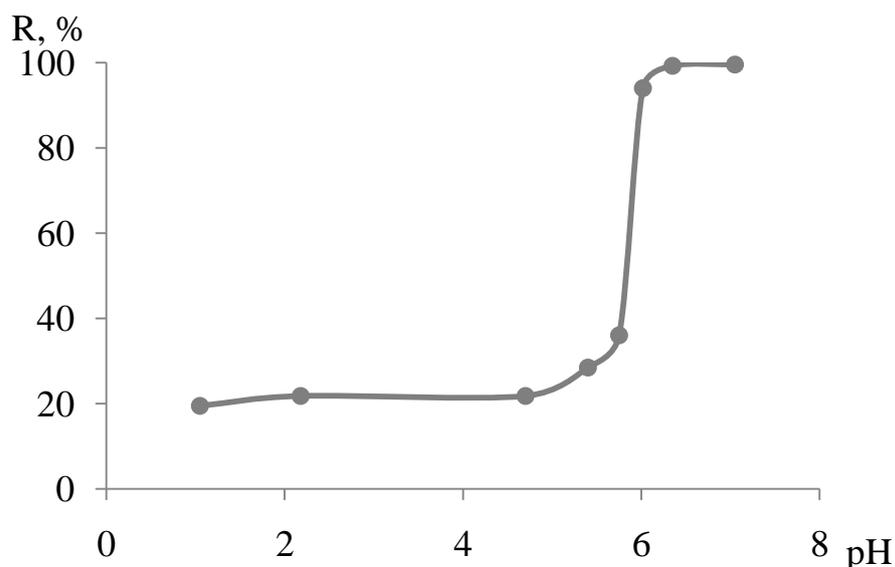


Рисунок 5 – Кривая экстракции серебра(I) в системе водный раствор– тиосемикарбазид в расплаве стеариновой кислоты

В системе с тиосемикарбазидом pH максимального извлечения составляет 6,25 и выше.

3.1.5 Влияние концентрации металла

Коэффициент распределения – один из главных количественных характеристик процесса экстракции, остается неизменным только при условии постоянства формы макро и микро количеств экстрагирующегося соединения в органической и водной фазах и не меняется при изменении концентрации. Поэтому для оценки степени полимеризации экстрагированных комплексов серебра(I) было изучено влияние концентрации металла на степень его извлечения. В процессе исследования изменяли только концентрацию металла от 10^{-4} моль/л до 10^{-2} моль/л, остальные условия оставались постоянными.

Установлено, что степень извлечения для всего изученного интервала концентраций серебра максимальна и равна 99,9%. Сдвиг кривых экстракции незначителен и составляет величин, меньшую 0,1 единицы. Время достижения равновесия постоянно для всех концентраций металла.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что данная экстракционная система может быть использована для количественного извлечения серебра в широком интервале его концентрации $10^{-4} - 10^{-2}$ моль/л.

3.1.6 Изучение влияния концентрации тиосемикарбазида

Зависимость степени извлечения ионов серебра (I) от концентрации тиосемикарбазида представлена на рис.6. Изученный интервал концентраций тиосемикарбазида составил 0,05-1,0 моль/л. Из рисунка 6 видно, что при увеличении концентрации реагента степень экстракции постепенно повышается и достигает максимума при его 0,1 молярной концентрации.

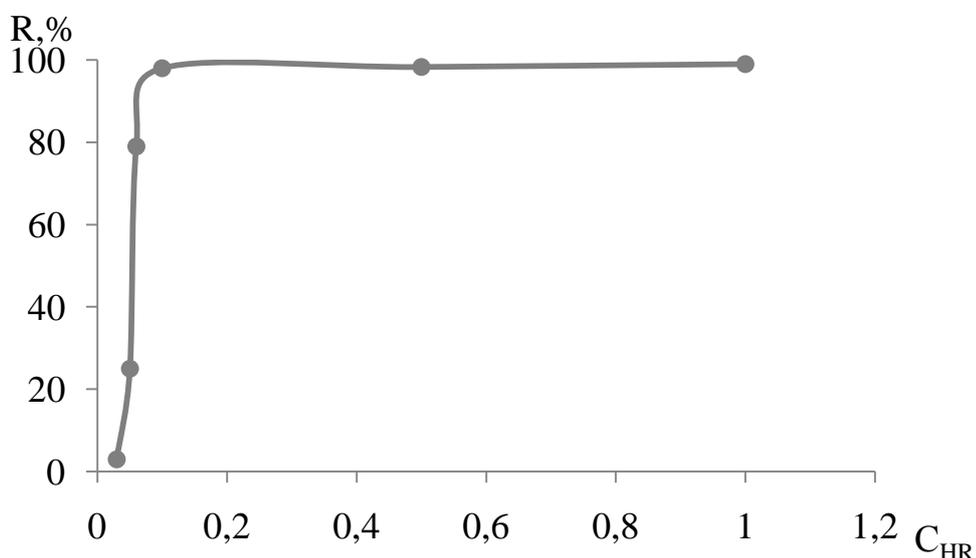


Рисунок 6 – Зависимость степени извлечения серебра (I) тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты от концентрации реагента

3.1.7 Влияние сопутствующих элементов

С целью установления селективности извлечения ионов серебра в данной экстракционной системе изучена экстракция ряда сопутствующих серебру в объектах окружающей среды, в частности, полиметаллических рудах Казахстана, металлов: ионов меди(II), цинка(II), свинца(II), железа(III).

Для определения оптимальных условий экстракции указанных элементов изучена зависимость экстракции от различных факторов. Найдено, что в изученном интервале температуры 80-100°C экстракция протекает количественно.

Для всех элементов экстракционное равновесие устанавливается за 3 мин. Абсолютное концентрирование в данной экстракционной системе возможно в интервале изменения соотношений объемов водной и органической фаз от 1:4 до 1:100.

Для определения оптимальной концентрации реагента изучена зависимость степени извлечения металлов от концентрации тиосемикарбазида. Концентрацию изменяли в интервале: 0,05-1,0М. Концентрация ионов металлов 10^{-3} моль/л. Получены кривые зависимости степени извлечения ионов металлов от концентрации реагента. На рисунке 7 приведены данные для меди и цинка.

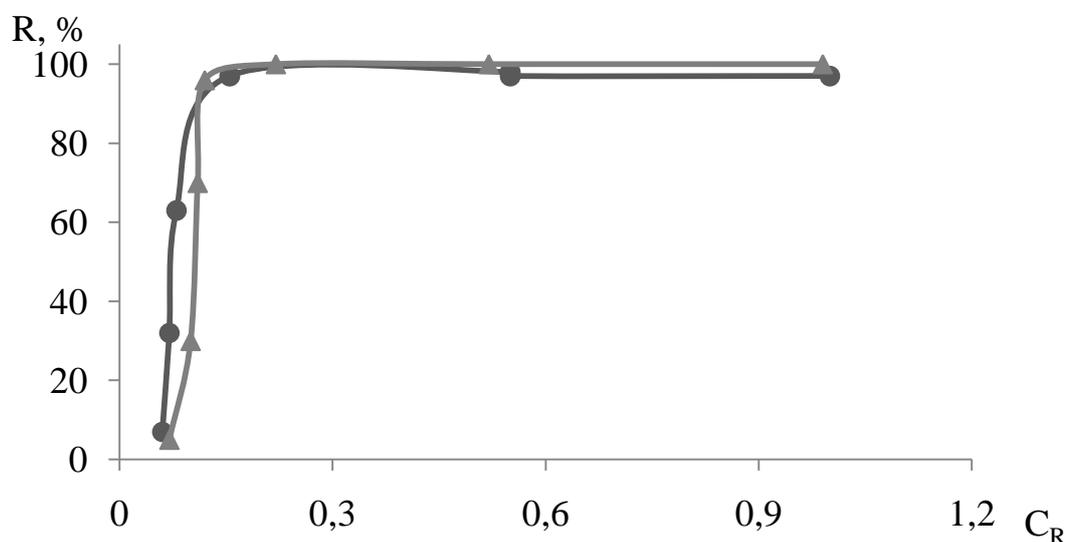


Рисунок 7 – Зависимость экстракции ионов меди(II) и цинка(II) от концентрации тиосемикарбазида

▲ – медь; ● – цинк.

Ход кривых для свинца аналогичный, для всех изученных элементов максимально необходимая концентрация реагента составляет 0,1 моль/л.

Влияние концентрации металлов. Получены кривые экстракции для различных концентраций ионов металлов от 10^{-5} до 10^{-2} моль/л. В указанном интервале концентраций металла не наблюдается сдвига кривых экстракции, pH сохраняет свое оптимальное значение, т.е. отсутствует полимеризация соединений железа(III), меди(II), цинка(II), свинца (II) в системе с тиосемикарбазидом.

Влияние кислотности водной фазы.

Получены результаты экстракции железа(III), меди(II), цинка(II), свинца (II) в интервале рН 1-8. Данные представлены в таблицах 8 – 11.

Таблица 8 – Зависимость степени экстракции ионов меди (II) от рН водного раствора в системе водный раствор – тиосемикарбазид в расплаве стеариновой кислоты, (n=10, P=0,95)

рН _{равн.}	C _{Cu} в вод. фазе		C _{Cu} в орг. фазе		D	lgD	R, %	S	$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$
	мкг/л	мкмо ль/л	мкг/л	мкмо ль/л					
1,08	428,60	6,70	571,40	8,93	1,33	0,12	57,15	0,09	57,15±0,14
3,02	265,30	4,15	734,70	11,48	2,76	0,44	73,47	0,06	73,47±0,01
3,63	259,50	4,06	740,50	11,57	2,85	0,45	74,05	0,12	74,05±0,19
3,86	244,90	3,83	755,10	11,80	3,08	0,49	75,51	0,16	75,51±0,26
4,12	61,20	0,96	938,80	14,70	15,34	1,19	93,88	0,14	93,88±0,22
4,55	1,10	0,02	998,90	15,61	918,24	2,96	99,89	0,22	99,89±0,35
5,84	1,80	0,03	998,20	15,60	8,67	0,94	99,82	0,24	99,82±0,38

Таблица 9 – Зависимость степени экстракции ионов цинка(II) от рН водного раствора в системе водный раствор – тиосемикарбазид в расплаве стеариновой кислоты, (n=10, P=0,95)

рН _{равн.}	C _{Zn} в вод. фазе		C _{Zn} в орг. фазе		D	lgD	R, %	S	$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$
	мкг/л	мкмо ль/л	мкг/л	мкмо ль/л					
2,94	457,40	7,04	542,60	8,35	1,19	0,07	54,26	0,06	54,26±0,01
4,13	272,30	4,19	727,70	11,20	2,67	0,43	72,77	0,13	72,77±0,21
4,22	195,45	3,01	804,55	12,38	4,12	0,61	80,46	0,14	80,46±0,22
4,25	167,58	2,58	832,42	12,81	4,96	0,69	83,24	0,11	83,24±0,18
4,29	1,04	0,02	998,96	15,37	960,56	2,98	99,90	0,12	99,90±0,19
4,35	1,60	0,03	998,40	15,36	614,40	1,46	99,84	0,15	99,84±0,24

Таблица 10 – Зависимость степени экстракции ионов свинца(II) от pH водного раствора в системе водный раствор – тиосемикарбазид в расплаве стеариновой кислоты, (n=10, P=0,95)

pH равн.	C _{Pb} в вод. фазе		C _{Pb} в орг. фазе		D	lgD	R, %	S	$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$
	МКГ/Л	МКМО ЛЬ/Л	МКГ/Л	МКМОЛЬ /Л					
1,2	345,54	1,39	654,46	3,16	2,27	0,36	65,45	0,06	65,45±0,01
2,6	294,56	1,42	705,44	3,41	2,40	0,38	70,54	0,13	70,54±0,21
2,8	245,26	1,18	754,74	3,64	3,08	0,49	75,47	0,14	75,47±0,22
3,5	47,62	0,23	952,38	4,60	20,00	1,30	95,24	0,11	95,24±0,18
3,9	38,75	0,19	961,25	4,64	24,42	1,39	98,13	0,12	98,13±0,19
4,35	14,38	0,06	985,62	4,76	79,33	1,90	98,56	0,15	98,56±0,24
5,20	1,30	0,01	998,70	4,82	803,33	2,90	99,87	0,12	99,87±0,19
5,30	2,50	0,01	997,50	4,81	400,83	2,60	99,75	0,11	99,75±0,18

Таблица 11 – Зависимость степени экстракции ионов железа(III) от pH водного раствора в системе водный раствор – тиосемикарбазид в расплаве стеариновой кислоты, (n=10, P=0,95)

pH равн.	C _{Fe} в вод. фазе		C _{Fe} в орг. фазе		D	lgD	R, %	S	$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$
	МКГ/Л	МКМОЛЬ /Л	МКГ/Л	МКМО ЛЬ/Л					
1,70	975	0,871	25	0,09	0,10	-1,0	2,51	0,09	2,51±0,07
1,9	841	0,751	129	0,568	0,76	-0,12	15,92	0,07	15,92±0,05
2,2	792	0,707	208	0,744	1,05	0,02	20,78	0,11	20,78±0,18
2,5	772	0,689	229	0,816	1,18	0,07	22,85	0,15	22,85±0,10
2,7	744	0,664	256	0,914	1,37	0,14	25,57	0,14	25,57±0,09
3,3	1	0,001	999	3,568	3565	3,55	99,97	0,12	99,97±0,08
3,4	7	0,0013	993	3,518	2706	3,43	99,3	0,13	99,98±0,09
5,5	5	0,0011	995	3,529	3208	3,51	99,5	0,08	99,98±0,06

По представленным в таблицах 8-11 данным построены кривые экстракции указанных металлов (рисунок 8). На основе этих кривых найдены значения pH их

количественного извлечения (таблица 12). Для сравнения приводится оптимальное значение рН экстракции ионов серебра (I).

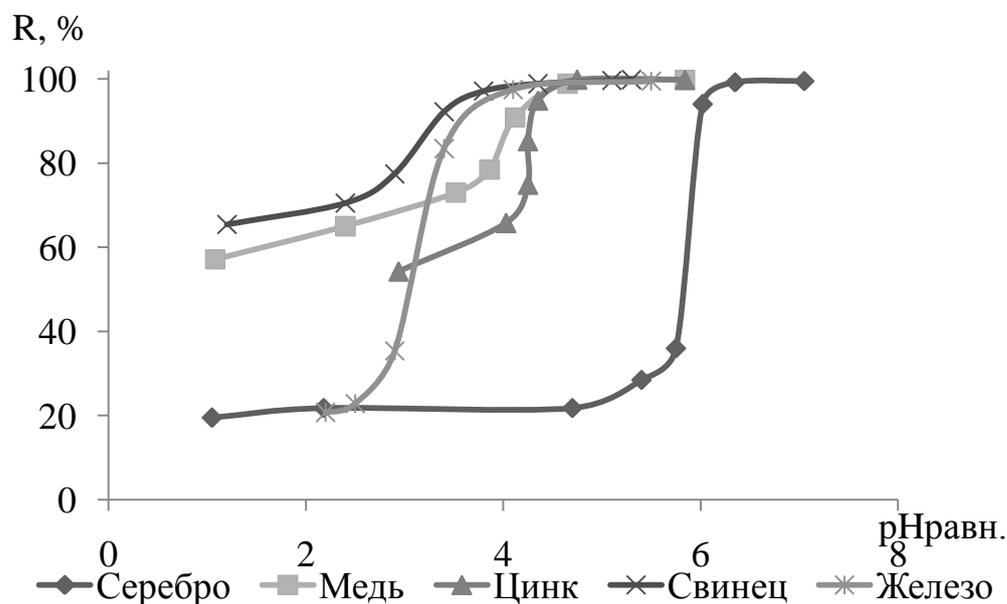


Рисунок 8 – Кривые экстракции серебра (I) меди (II), цинка (II), свинца (II), железа(III) в системе водный раствор – расплав тиосемикарбазида в стеариновой кислоте

Таблица 12 – Сводные данные по оптимальным значениям рН экстракции меди(II), цинка(II), свинца(II), серебра(I), железа(III), (n=10, p=0,95)

Элемент	Медь	Цинк	Свинец	Железо	Серебро
рН _{равн.}	4,55±0,01	4,29±0,01	3,90±0,01	3,30±0,01	6,25±0,01

Сравнение значений рН экстракции металлов, приведенных в таблице 12, показывает возможность селективной экстракции серебра в присутствии железа и других элементов. Для подтверждения этого вывода изучена экстракция серебра из искусственных смесей, содержащих определяемый и сопутствующие элементы в соотношениях 1:1 – 1:10. Атомно-абсорбционное определение содержания

серебра, а также анализ спектров диффузного отражения показывают возможность количественного разделения металлов.

3.2 Система водный раствор – гидрохлорид семикарбазида в расплаве стеариновой кислоты

В настоящем разделе приведены результаты исследования экстракции ионов серебра (I) из водных растворов расплавом смеси гидрохлорида семикарбазида в стеариновой кислоте. Систематически изучено влияние различных факторов: рН водного раствора, концентрации металла, температуры, продолжительности контакта и соотношения объемов фаз на экстракцию ионов серебра (I).

3.2.1 Влияние соотношения объемов фаз, температуры, продолжительности контакта фаз

Для нахождения оптимальных условий экстракции ионов серебра (I) было изучено влияние соотношения объемов фаз, температуры, продолжительности контакта фаз на степень извлечения металла в системе водный раствор – расплав смеси гидрохлорида семикарбазида и стеариновой кислоты.

Соотношение объемов двух несмешивающихся фаз составляло 1:4, 1:10, 1:20, 1:30, 1:50, 1:80, 1:100. Объем органической фазы не изменялся и составлял 5 мл. Найдено, что во всем интервале соотношений экстракция серебра (I) количественная (99,9%), за однократную экстракцию удается сконцентрировать серебро в 100 раз.

Исследование влияния температуры проводилось при постоянных концентрации металла 10^{-3} моль/л. Температуру изменяли в интервале с 70 до 90°C. Найдено, что при температуре 80-90°C серебро экстрагируется количественно.

Изучение влияния продолжительности экстракции на степень извлечения показало, что время достижения экстракционного равновесия составляет 3 мин.

3.2.2 Влияние кислотности водной фазы

Важным фактором, определяющим селективность извлечения и возможность количественного извлечения является, как известно, кислотность водной фазы. Оптимальный интервал рН извлечения определяется природой реагента и соответствием металла и органического лиганда друг другу с точки зрения координационной химии. Это дает возможность прогноза селективности извлечения ионов металлов. Поэтому важно получить сравнительные результаты исследования экстракции гидрохлоридом семикарбазида в стеариновой кислоте. Это представляет интерес с точки зрения возможности экстракции ионов металлов в более кислой области. Проведены исследования по установлению оптимального значения рН, при котором ионы серебра(I) извлекаются в органическую фазу полностью. Влияние рН водного раствора изучалось в интервале рН 1-8 (таблица 13). Кривая экстракции приведена на рисунок 9. Из представленных данных найдено, что в этой системе экстракция количественно протекает при рН 3,6.

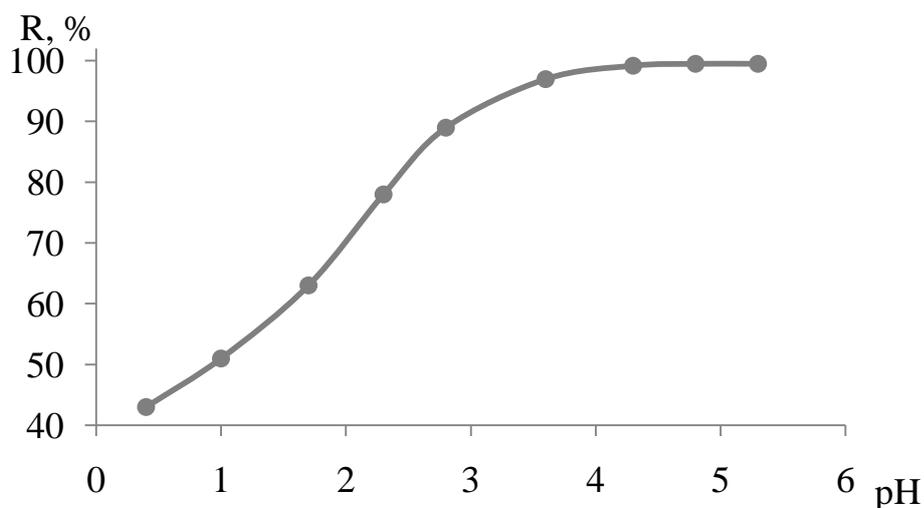


Рисунок 9 – Кривая экстракции серебра(I) в системе водный раствор – расплав гидрохлорида семикарбазида в расплаве стеариновой кислоты

Данные приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Результаты экстракции серебра(I) гидрохлоридом семикарбазида в расплаве стеариновой кислоте при различных значениях pH водной среды

pH _{равн.}	C _{Ag} в вод. фазе		C _{Ag} в орг. фазе		D	lgD	R, %	S	$\bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$
	мкг/л	мкмоль/л	мкг/л	мкмоль/л					
0,9	577	0,267	423	0,78	2,92	0,47	42,3	0,09	42,3±0,06
1,6	331	0,153	669	1,24	8,10	0,91	66,9	0,09	66,9±0,06
1,8	245	0,113	755	1,40	12,4	1,10	75,5	0,07	75,5±0,05
2,3	176	0,08	824	1,26	15,78	1,20	82,4	0,08	82,4±0,06
2,9	98	0,045	902	1,67	37,1	1,57	90,2	0,06	90,2±0,04
3,6	27	0,0125	973	1,80	144	2,16	99,6	0,04	99,6±0,03
4,8	1	0,0005	999	1,85	3700	3,57	99,9	0,03	99,9±0,02
5,1	2	0,001	998	1,85	1850	3,26	99,8	0,01	99,8±0,01
5,2	1	0,0005	999	1,85	3700	3,57	99,9	0,02	99,9±0,01

Для сравнения приведена кривая экстракции серебра(I) индивидуальной стеариновой кислотой (рисунок 10)

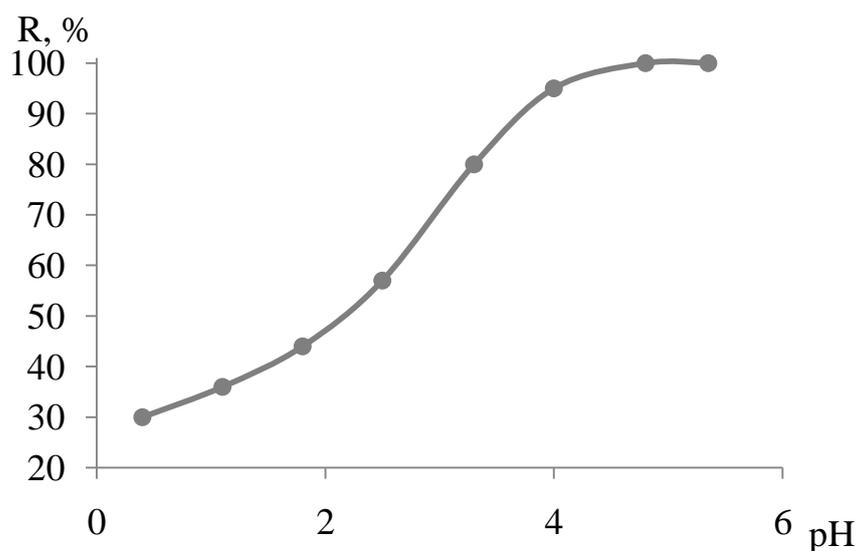


Рисунок 10 – Кривая экстракции серебра(I) в системе водный раствор – расплав стеариновой кислоты

Из кривых экстракцииследует, что в системе стеариновой кислоты (рисунок 10) степень извлечения серебра(I) максимальна при рН выше 5,1 а расплава смеси гидрохлорида в стеариновой кислоте 3,6.

3.2.3 Влияние концентрации металла

Влияние концентрации металла изучено в интервале содержаний ионов серебра 10^{-4} – 10^{-2} моль/л. Найдено, что в указанном интервале серебро извлекается количественно при установленных выше оптимальных значениях рН и экстрагирующиеся соединения не полимеризуются.

3.2.4 Влияние концентрации гидрохлорида семикарбазида

Влияние концентрации гидрохлорида семикарбазида на степень экстракции изучено для концентрации 0,03–1,0 моль/л. Найдено, что в указанном интервале концентрации реагента экстракция серебра (I) постепенно увеличивается и при концентрации 0,1 моль/л достигает 99,99% .

3.2.5 Влияние сопутствующих элементов

Результаты изучения экстракция ряда сопутствующих серебру металлов приведены в таблицах 14 - 17.

Таблица 14 – Зависимость степени экстракции ионов меди (II) от рН водного раствора в системе водный раствор - гидрохлорид семикарбазида в расплаве стеариновой кислоты, (n=10, P=0,95)

рН равн.	С _{Сu} в вод. фазе		С _{Сu} в орг. фазе		D	lgD	R, %	S	$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$
	мкг/л	мкмоль /л	мкг/л	мкмоль /л					
0,80	630	0,492	370	1,158	2,35	0,37	37,04	0,06	37,04±0,04
1,64	370	0,289	630	1,968	6,81	0,83	62,96	0,13	62,96±0,09
1,67	167	0,290	833	2,60	8,96	0,95	83,33	0,10	83,33±0,07
1,75	130	0,100	870	2,72	27,2	1,43	87,04	0,12	87,04±0,08
1,89	111	0,087	889	2,78	31,95	1,5	88,89	0,12	88,89±0,09
2,57	1	0,001	999	3,122	3122	3,49	99,89	0,13	99,89±0,09

Таблица 15 – Зависимость степени экстракции ионов цинка(II) от pH водного раствора в системе водный раствор - гидрохлорид семикарбазида в расплаве стеариновой кислоты, (n=10, P=0,95)

pH равн.	C _{Zn} в вод. фазе		C _{Zn} в орг. фазе		D	lgD	R, %	S	$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$
	МКГ/Л	МКМОЛЬ/Л	МКГ/Л	МКМОЛЬ/Л					
0,9	846	0,651	154	0,472	0,72	-0,14	5,4	0,06	5,4±0,04
1,6	680	0,523	320	0,984	1,88	0,27	32,0	0,13	32,0±0,09
2,0	347	0,267	653	2,008	7,52	0,88	65,3	0,10	65,3±0,07
2,0	233	0,179	767	2,36	13,18	1,12	76,7	0,11	76,7±0,08
2,0	203	0,156	897	2,452	15,72	1,20	89,7	0,12	89,7±0,08
2,1	19	0,015	961	3,018	201,2	2,30	96,1	0,13	96,1±0,09
2,1	27	0,0021	983	2,994	476,2	2,68	98,3	0,12	98,3±0,08
2,2	1	0,008	999	3,072	384,0	2,58	99,9	0,11	99,9±0,08
2,3	14	0,011	986	3,033	275,7	2,44	98,6	0,06	98,6±0,04

Таблица 16 – Зависимость степени экстракции ионов свинца(II) от pH водного раствора в системе водный раствор - гидрохлорид семикарбазида в расплаве стеариновой кислоты (n=10, P=0,95)

pH _{равн.}	C _{Pb} в вод. фазе		C _{Pb} в орг. фазе		D	lgD	R, %	S	$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$
	МКГ/Л	МКМОЛЬ/Л	МКГ/Л	МКМОЛЬ/Л					
0,8	771	0,186	229	0,222	1,19	0,08	23,0	0,06	23±0,04
1,6	700	0,169	300	0,29	1,72	0,23	30,0	0,13	30±0,09
2,0	560	0,136	440	0,424	3,12	0,49	44,0	0,10	44±0,07
2,1	1,0	0,002	999	0,965	48,25	1,68	99,9	0,12	99,9±0,08
2,1	4,6	0,011	995,4	0,952	86,54	1,93	99,5	0,12	99,5±0,08
2,2	10,0	0,003	990	0,956	316,7	2,50	99,0	0,13	99±0,09
2,2	16,0	0,004	984	0,951	237,8	2,38	98,4	0,12	98,4±0,08
2,3	18,0	0,004	982	0,949	237,3	2,37	98,7	0,11	98,2±0,08
2,3	19,0	0,004	981	0,945	236,3	2,37	97,8	0,06	97,8±0,04

Таблица 17 – Зависимость степени экстракции ионов железа(III) от рН водного раствора в системе водный раствор – гидрохлорид семикарбазида в расплаве стеариновой кислоты, (n=10, P=0,95)

рН равн.	С _{Fe} в вод. фазе		С _{Fe} в орг. фазе		D	lgD	R, %	S	$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$
	мкг/л	мкмоль/л	мкг/л	мкмоль/л					
0,9	634	0,566	366	1,308	2,31	0,36	36,6	0,07	36,6±0,05
1,6	586	0,523	414	1,480	2,83	0,45	41,4	0,10	41,4±0,07
1,8	392	0,350	608	2,092	5,98	0,77	60,8	0,12	60,8±0,08
1,9	203	0,181	797	2,848	15,73	1,20	79,7	0,11	79,7±0,08
2,0	64	0,057	936	3,344	58,67	1,78	93,6	0,13	93,6±0,09
2,1	3	0,0027	997	3,562	1319,3	3,12	99,7	0,12	99,7±0,08
2,3	3	0,0027	997	3,562	1319,3	3,12	96,8	0,11	96,8±0,08
2,3	2	0,0026	998	3,561	1369,6	3,14	97,7	0,12	97,7±0,08
2,4	3	0,0026	997	3,562	1370,0	3,14	96,3	0,08	96,3±0,06

По представленным в таблицах 14-17 результатам построены кривые экстракции указанных металлов (рисунок 11) и по ним определены для каждого из элементов значения рН их количественного извлечения. В таблице 18 сводные данные по оптимальным значениям рН экстракции этих элементов сравниваются с рН количественного извлечения серебра(I).

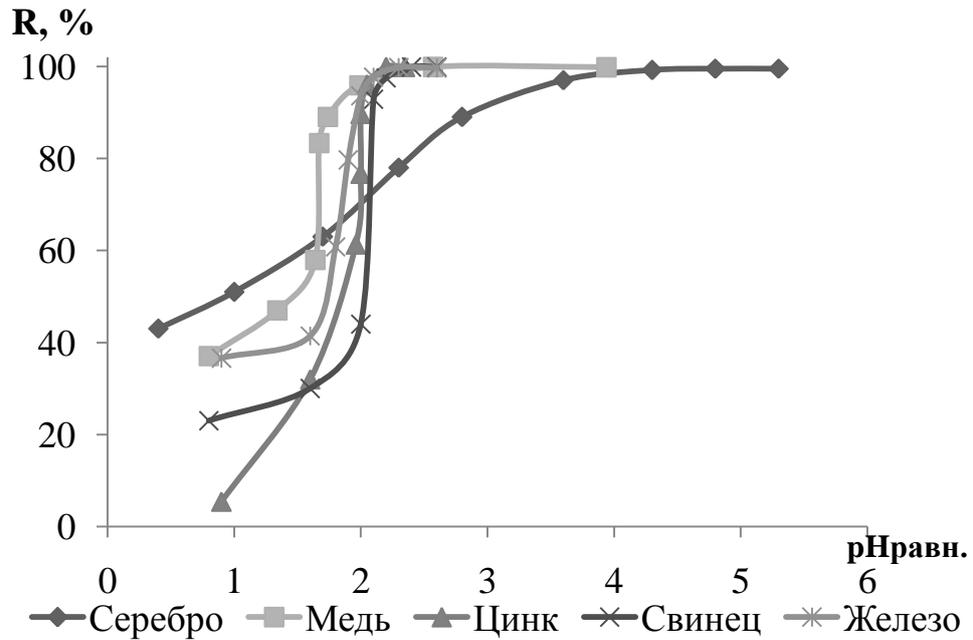


Рисунок 11 – Кривые экстракции серебра (I), меди (II), цинка (II), свинца (II), железа (III) в системе водный раствор– гидрохлорид семикарбазида в расплаве стеариновой кислоты

Таблица 18 – Значения рН количественного извлечения ионов меди(II), цинка(II), свинца(II), серебра(I) в системе водный раствор - расплав гидрохлорида семикарбазида в стеариновой кислоте (n=10, P=0,95)

Элемент	Медь	Цинк	Свинец	Железо	Серебро
рН	2,57±0,01	2,2±0,01	2,1±0,01	2,1±0,01	3,6±0,01

3.3 Определение состава экстрагирующихся соединений

Одной из наиболее важных задач, решаемых при изучении экстракционных систем, является установление состава и типа экстрагируемого соединения, что дает наиболее полное представление о механизме экстракционного процесса.

В научной литературе достаточно подробно описаны схемы экстракционного извлечения катионов металлов из водных растворов солей низшими карбоновыми кислотами, в соответствии с которыми происходит обмен водорода карбоксильной группы кислоты на катион металла. По способности

вытеснять катион водорода из молекул низших карбоновых кислот металлы располагаются в известный катионообменный ряд. Катионообменный ряд для высших карбоновых кислот совпадает с аналогичным рядом для низших карбоновых кислот, механизм экстракции предположительно один и тот же. Согласно литературным данным экстракция катионов металлов ПА группы периодической системы и ряда d – металлов (медь, цинк, кадмий) из водных растворов солей расплавами легкоплавких органических веществ (смесь стеариновой кислоты и парафина, смесь высших карбоновых кислот фракции C₁₇ – C₂₀) и их растворами в органических растворителях (растворы пальмитиновой кислоты в бензоле, хлороформе, изопентаноле) сопровождается образованием координационно–сольватированных нейтральных комплексов. Предполагается, что комплексы состоят из молекулы карбоксилата металла, например, пальмитата меди (II) $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2$, и координируемых ею определенного числа нейтральных молекул экстрагента (реагента), то есть образуется фактически кислая соль [133]. В координационную сферу экстрагируемого соединения нередко входят молекулы воды, что, как правило, снижает степень извлечения металла.

Введение в систему второго реагента часто приводит к увеличению эффективности экстракции за счет синергетического эффекта и сопровождается, как правило, образованием координационно - насыщенных смешаннолигандных комплексов [134].

Исследование координационных соединений с семикарбазидом, тиосемикарбазидом в качестве лигандов может представлять как теоретический, так и практический интерес, так как они широко применяются в анализе неорганических и органических веществ. В неорганическом анализе семикарбазид используется в качестве реагента для качественного и количественного анализа ряда металлов. В органическом анализе – для идентификации альдегидов и кетонов. Так же семикарбазид применяется в синтезе семикарбазонов, гетероциклических соединений. В связи с этим использование комплексных

соединений семикарбазида с металлами может дать перспективы синтеза новых соединений.

3.3.1 Методы сдвига равновесия и молярных соотношений

Исследования по установлению состава экстрагирующихся соединений с применением метода сдвига равновесия показали, что тангенс угла наклона кривых зависимостей коэффициента распределения серебра от рН водной фазы $\lg D = f(\text{pH})$ равен единице (рисунках 12, 13). Это дало возможность сделать предположение, что при экстракции серебра расплавом стеариновой кислоты и амидов выделяется 1 протон.

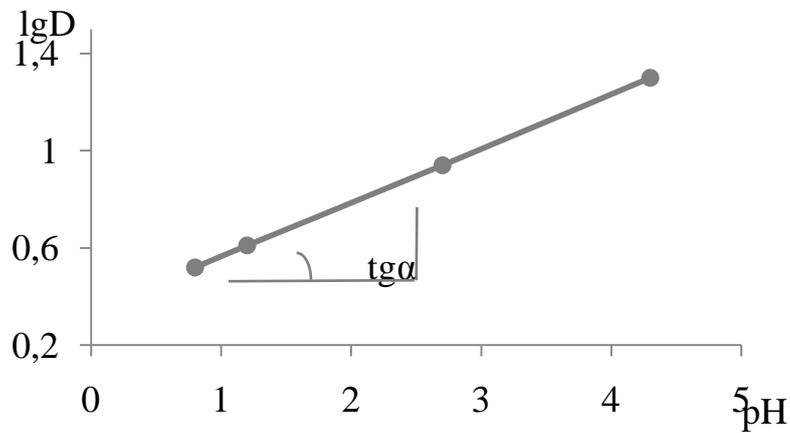


Рисунок 12 – Зависимость коэффициента распределения серебра (I) от кислотности водной среды в системе водный раствор - тиосемикарбазида в расплаве стеариновой кислоты

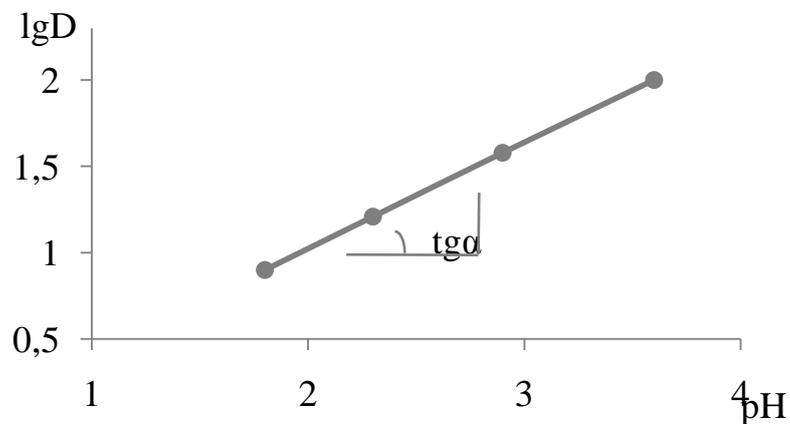


Рисунок 13 – Зависимость коэффициента распределения серебра (I) от кислотности водной среды в системе водный раствор - гидрохлорид семикарбазида в расплаве стеариновой кислоты.

Результаты изучения зависимости коэффициентов распределения серебра от концентрации тиосемикарбазида и гидрохлорида семикарбазида в стеариновой кислоте приведены в таблицах 19,20.

Таблица 19 – Зависимость коэффициента распределения серебра (I) от концентрации тиосемикарбазида

$C_{\text{ГСК}}$	$\lg C_{\text{ГСК}}$	$C_{\text{Ag, водн.}}$ мкмоль/л	$C_{\text{Ag, орг.}}$ мкмоль/л	D	$\lg D$	R %
0,03	-1,52	0,05	1,65	33,0	1,51	89,08
0,05	-1,30	0,04	1,70	42,5	1,63	91,60
0,07	-1,16	0,02	1,76	88,0	1,94	95,27
0,1	-1,00	0,006	1,83	305,0	2,48	98,55
0,5	-0,30	0,005	1,84	368,0	2,57	98,93
1,0	0,00	0,0001	1,85	18500,0	4,26	99,99

Таблица 20 – Зависимость коэффициента распределения серебра (I) от концентрации гидрохлорида семикарбазида

$C_{\text{ГСК}}$	$\lg C_{\text{ГСК}}$	$C_{\text{Ag, водн.}}$ мкмоль/л	$C_{\text{Ag, орг.}}$ мкмоль/л	D	$\lg D$	R %
0,03	-1,52	0,03	1,71	57	1,76	92,50
0,05	-1,30	0,02	1,76	88	1,94	95,00
0,07	-1,16	0,01	1,81	181	2,25	97,80
0,1	-1,00	0,005	1,83	366	2,56	98,90
0,5	-0,30	0,002	1,84	920	2,96	99,55
1,0	0,00	0,0005	1,85	3700	3,57	99,99

Найдено, что тангенсы углов наклона кривых зависимостей коэффициента распределения серебра (I) от pH водной фазы и от концентрации амида в расплаве легкоплавкого органического вещества равны 1. Это показывает, что при экстракции серебра тиосемикарбазидом и гидрохлоридом семикарбазида в расплаве легкоплавкого органического вещества выделяется 1 протон и отсутствует сольватация экстрагирующегося соединения нейтральными молекулами реагента.

Для подтверждения данных о составе экстрагирующегося соединения, полученных методом сдвига равновесия, изучено влияние мольных соотношений металла и тиосемикарбазида на степень извлечения металла. При этом менялась

концентрация реагента при постоянной концентрации металла. В результате получена кривая насыщения, точка излома на которой отвечает отношению стехиометрических коэффициентов 1:1, что равно отношению концентраций реагирующих компонентов.

На этой основе можно предположить, что серебро (I) экстрагируется по схеме:



Вероятный механизм взаимодействия серебра (I) с тиосемикарбазидом и гидрохлоридом семикарбазида - катионообменный с возможной дополнительной координационной связью за счет донорных атомов реагентов по донорно-акцепторному механизму.

Для подтверждения предполагаемой схемы экстракционного равновесия в оптимальных условиях экстракции серебра (I) проведен синтез его стеарата и соединений серебра с тиосемикарбазидом и гидрохлоридом семикарбазида

3.3.2 Методика синтеза соединения серебра(I) с тиосемикарбазидом

Синтез соединения серебра с тиосемикарбазидом осуществляли по следующей методике: навеску тиосемикарбазида растворяли в этиловом спирте. К полученному спиртовому раствору прибавляли соответствующее количество сухого нитрата серебра, после чего сразу выпадал осадок. Осадок отфильтровывали через фильтр Шотта и промывали малым количеством абсолютного этилового спирта и сушили в эксикаторе над хлоридом кальция до постоянной массы.

3.3.3 Методика синтеза соединения серебра(I) с семикарбазидом

Из за неустойчивости семикарбазида на воздухе соединение получали из солянокислого семикарбазида нейтрализацией гидроксидом калия. Для этого навеску солянокислого семикарбазида растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды. Раствор нейтрализовали. Для этого прибавляли по одной

грануле сухой КОН. После прибавления каждой гранулы проверяли рН при помощи универсального индикатора. Как только значение рН превышало 7, прибавление КОН прекращали. Полученный раствор выпаривали досуха на водяной бане. К полученному сухому осадку прибавляли порциями горячий абсолютный этиловый спирт. Хлорид калия оставался в виде осадка, семикарбазид растворялся в спирте. Осадок хлорида калия отделяли фильтрованием. К полученному спиртовому раствору прибавляли соответствующее количество сухого нитрата серебра, после чего сразу выпадал осадок. Осадок отфильтровывали через фильтр Шотта и промывали малым количеством спирта и сушили в эксикаторе над CaCl_2 до постоянной массы.

Полученные соединения, экстракты серебра в расплаве смеси тиосемикарбазида в стеариновой кислоте, исходные стеариновая кислота и тиосемикарбазид изучены методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

3.3.4 Метод рентгенофазового анализа

Индивидуальность соединений установлена методом рентгенофазового анализа по набору межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям соответствующих пиков на дифрактограммах. Данные рентгенофазового анализа представлены в виде штрихрентгенограмм (рисунок 14).

При оценке интенсивности пиков дифрактограмм использовалась широко известная качественная шкала интенсивностей [135].

Штрихрентгенограмма стеариновой кислоты характеризуется 13 пиками: 1 очень яркий, 2 среднежарких, 2 среднеслабых, 1 слабый, 3 очень слабых, 4 очень-очень слабых. На дифрактограммах самые сильные линии наблюдаются при углах отражения $6,32^\circ$, $10,31^\circ$, $11,72^\circ$. Пики средней интенсивности отмечаются при $8,22^\circ$, $20,24^\circ$, $22,44^\circ$. Слабые линии наблюдаются при углах отражения $5,12^\circ$, $15,23^\circ$.

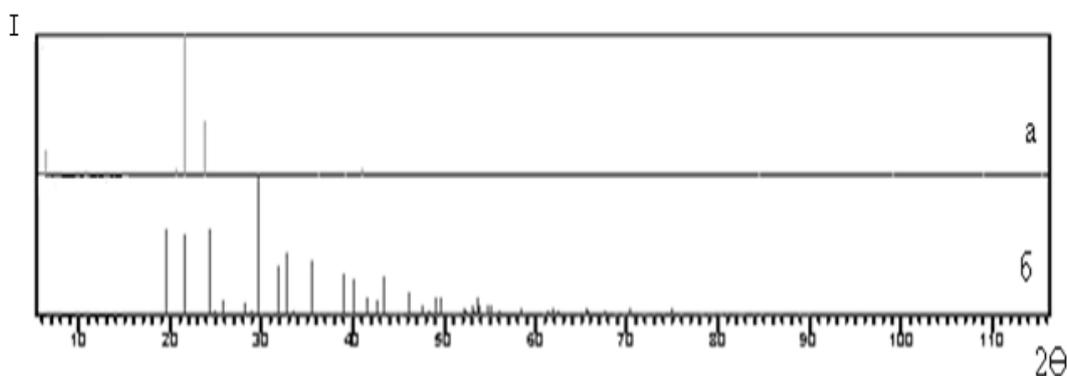
Штрихрентгенограмма тиосемикарбазида содержит 6 линий: 1 очень интенсивную, 1 интенсивную, остальные очень слабые по интенсивности.

Штрихрентгенограмма соединения серебра содержит по 1 очень яркому, яркому, среднеяркому, среднему по интенсивности пику, 3 среднеслабых, 3 очень-очень слабых пиков.

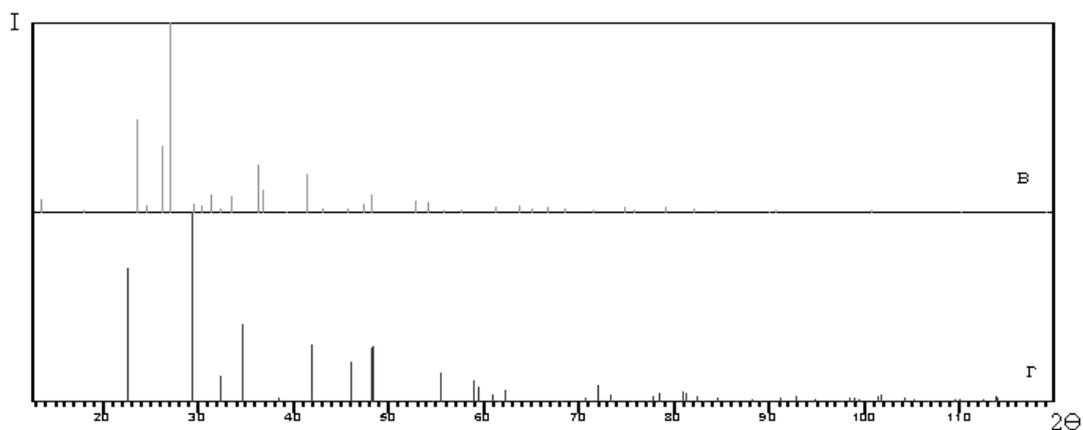
Наиболее яркая линия штрихрентгенограммы стеариновой кислоты находится при угле отражения – $6,32^\circ$, тиосемикарбазида – $14,40^\circ$. На штрихрентгенограмме соединения она смещена до $10,07^\circ$.

Штрихрентгенограмма гидрохлорида семикарбазида содержит 11 линий разной интенсивности, из них 1 линия очень интенсивная, 4 интенсивные, 2 среднеинтенсивные, 5 менее интенсивные и множество очень слабоинтенсивных линий. Наиболее яркая линия штрихрентгенограммы гидрохлорида семикарбазида находится при угле отражения 27 градусов.

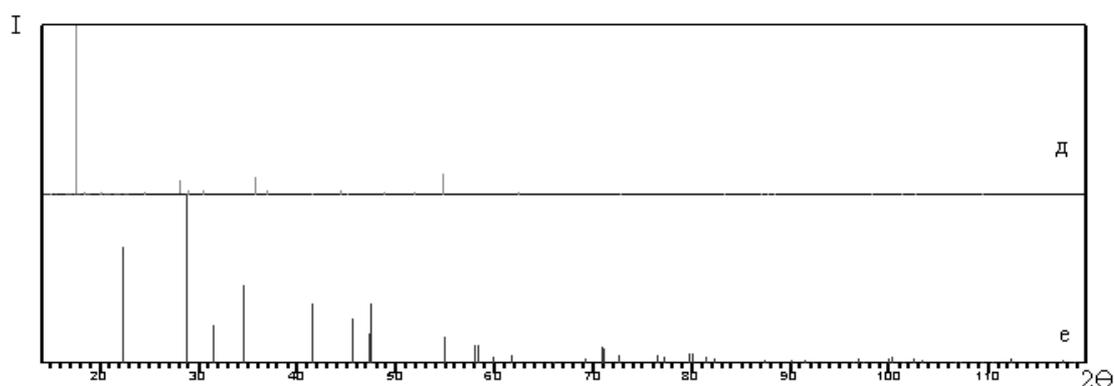
Штрихрентгенограмма соединения серебра с семикарбазидом содержит 6 линий: из них 1 очень интенсивная полоса, 3 слабоинтенсивные и 2 очень слабоинтенсивные. По сравнению с чистым реагентом множество полос не проявляются. Интенсивная полоса находится при угле отражения $21,5$ градусов. При 12 и 16 градусах появляются 2 полосы. А при $23, 5$ и $41,5$ полосы сдвигаются на $0,5$ градусов и интенсивность уменьшается, полоса при $41,8$ сохраняется.



а- стеариновая кислота, б- стеарат серебра



в- гидроклорид семикарбазида, г- семикарбазид серебра



д- тиосемикарбазид, е- тиосемикарбазид серебра

Рисунок 14 – Штрихрентгенограммы исходных реагентов и их соединений с ионами серебра(I)

Сопоставление штрихрентгенограмм порошков экстрагируемого соединения с штрихрентгенограммами исходных реагентов позволяет утверждать, что выделенное соединение является индивидуальным веществом, кристаллические решетки которого характеризуются собственным набором межплоскостных расстояний и соответствующих им интенсивностей.

3.3.5 Метод ИК-спектроскопии

Для выявления особенностей структуры соединений серебра, образующихся в изученных системах проведено ИК-спетроскопическое исследование исходных реагентов и соединений серебра (I). ИК-спектры стеариновой кислоты и

соединений ионов серебра(I) в системах с тиосемикарбазидом и гидрохлоридом семикарбазида в стеариновой кислоте приведены в приложениях 3-5.

В димерной форме карбоновых кислот, содержащей сильные водородные связи, валентные колебания связи O-H дают интенсивную широкую полосу в области $3000-2850\text{ см}^{-1}$. В спектре стеариновой кислоты обнаружена интенсивная широкая полоса в области $2970-2860\text{ см}^{-1}$. В спектрах соединения металла со стеариновой кислотой она расщепляется на 2-3 полосы.

Интенсивная полоса, связанная с валентными колебаниями C=O групп, появляется в области, которая обычно не содержит других сильных полос поглощения. Для связанных водородными связями молекул кислот полоса C=O проявляется при $1725-1710\text{ см}^{-1}$. В спектре стеариновой кислоты она проявляется при 1730 см^{-1} .

В спектрах соединения серебра со стеариновой кислотой эта полоса отсутствует. Полоса антисимметричных валентных колебаний связей $\nu\text{C-O}$ симметричного карбоксилат-иона $(\text{COO})^-$ в спектре кислоты отсутствует, зато в спектрах соединения металла со стеариновой кислотой присутствует сильная полоса в области 1570 см^{-1} .

В спектрах соединений металла со стеариновой кислотой отсутствует интенсивная полоса спектра кислоты при 950 см^{-1} , связанная с внеплоскостными деформационными колебаниями связи O-H [136].

В спектрах стеариновой кислоты и стеарата серебра число полос колебаний и их положение практически неизменно. Валентные же колебания этой связи в области $2960-2850\text{ см}^{-1}$ не идентифицируются, так как на них налагается широкая полоса колебаний $\nu\text{O-H}$. Из анализа спектров стеариновой кислоты и соединения металла с кислотой следует, что в спектрах соединения отсутствует полоса колебаний $\nu\text{C=O}$ в изолированной C=O- группе, появляется интенсивная полоса колебаний $\nu_{\text{as}}\text{C=O}$ в симметричном карбоксилат-ионе $(\text{COO})^-$. Полоса симметричных колебаний этой связи усиливается и несколько смещается в область более высоких частот.

Указанные изменения в спектрах соединений по сравнению со спектром стеариновой кислоты позволяют предположить, что координация металла происходит через атомы кислорода карбонильной и гидроксильной групп бидентатной молекулы стеариновой кислоты.

В спектре тиосемикарбазида в области выше 3000 см^{-1} имеется 3 полосы при $3380, 3190, 3270\text{ см}^{-1}$, все они смешанные содержат колебания $\nu\text{ NH}_2$ (NH) групп тиамидного и гидразинного фрагментов с преимущественным вкладом одной из них. В спектре тиосемикарбазида имеются еще 3 сложных колебаний около $1535, 1490, 1316\text{ см}^{-1}$ (таблица 21).

Таблица 21 – Основные колебательные частоты ИК-спектров

Частоты, см^{-1}		Отнесение частот
тиосемикарбазид	комплексное соединение серебра(I)	
3380	3380	$\nu_{\text{as}}\text{NH}_2(-\text{CSNH}_2) + \nu_{\text{as}}\text{NH}_2(-\text{NHNH}_2)$
3190	3190	$\nu_{\text{s}}\text{NH}_2(-\text{CSNH}_2) + \nu\text{ NH}$
3270	3270	$\nu\text{NH}_2(-\text{NHNH}_2) + \nu\text{ NH}_2(-\text{CSNH}_2)$
1620	1620	$\delta\text{ NH}_2(-\text{CSNH}_2)$
1645	1645	$\delta\text{ NH}_2(-\text{NHNH}_2)$
1535	1575	$\nu\text{CN} + \delta\text{ NH}_2$
1490	1440	$\nu\text{CN} + \nu\text{CN} + \nu\text{NH}_2$
1166	1166	$\nu\text{NH}_2(-\text{CSNH}_2)$
1005	1050	$\delta\text{ NH}_2(-\text{NHNH}_2)$
806	отсутствует	$\nu\text{CS} + \delta\text{NH}_2 + \delta\text{ CN}$
Гидрохлорид семикарбазида	комплексное соединение серебра(I)	Отнесение частот
3440-3430	3200, 3000, 2800	$\nu_{\text{as}}\text{ NH}(-\text{CONH}_2)$
3340 и 3310	3340- 3320	$\nu\text{ N-H}(-\text{NHNH}_2)$
1710-1690	отсутствует	$\nu\text{ C=O}$
1005	1050	$\delta\text{ NH}_2(-\text{NHNH}_2)$
Стеариновая кислота	Стеарат серебра	Отнесение частот
2970-2864	2955, 2920, 2850	$\nu\text{ O-H}$
1730	отсутствует	$\nu\text{ C=O}$
отсутствует	1587	$\nu(\text{as})\text{ C-O}(\text{COO})$
1380	1410	$\nu(\text{s})\text{ C-O}(\text{COO})$
945	отсутствует	$\delta\text{ O-H}$ внепл.

Первая из них, отнесенная к валентным колебаниям CN группы, или меняет свое положение, или несколько смещается в низкочастотную область.

Две другие полосы содержат вклад валентных и деформационных колебаний одних и тех же групп CN, CS, NH₂. В полосу 1490 см⁻¹ наибольший вклад вносят колебания CS- связи. Интенсивная полоса колебания с частотой 806 см⁻¹, преимущественный вклад в колебания которой осуществляет CS группа, во всех соединениях смещается в низкочастотную область. Это связано тем, что при переходе нейтрального основания к его протонированной форме происходит изменение конформации от транс- к цис-форме. Полосы валентных колебаний характерные для NH₃ - группы, находятся около 2970-2950 см⁻¹ и 2860-2850 см⁻¹, полосы деформационных колебаний - около 1550-1540 см⁻¹. Данные полученные при изучении ИК-спектров тиосемикарбазида и соединений со стеариновой кислотой, находятся в хорошем соответствии с литературными данными [136].

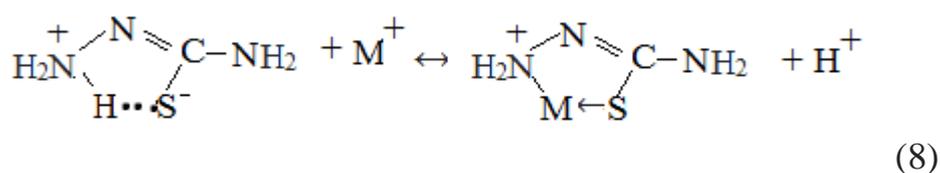
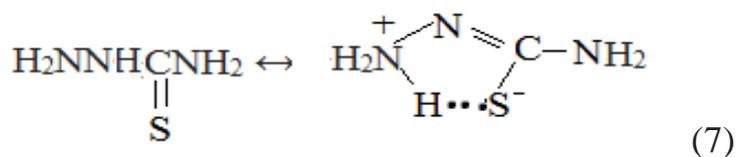
В ИК-спектрах полученного твердого экстракта имеются ярко выраженные 3 полосы в области 3000 см⁻¹ и еще три полосы в области 1500-1300 см⁻¹, в области 700-800 см⁻¹ отсутствует полоса, характерная для колебания связи CS в комплексах с нейтральными амидными молекулами тиосемикарбазида, присутствуют полосы в области 1540-1560 см⁻¹, относящиеся преимущественно к валентным колебаниям двойных связей CS.

Указанные изменения в спектре соединения по сравнению со спектрами реагентов и наблюдаемое в спектре соединения смещение соответствующих полос свидетельствуют об образовании комплекса с имидтиольной (депротонированной) формой тиосемикарбазида. Согласно литературным данным при присутствии в амидных лигандах группировок (CONH₂), (-CSNH₂), (-CONH-NH₂), (-CSNH-NH₂) такие молекулы, как правило, при бидентатной координации серебра (I) координируются только через атом серы и аминный атом азота [137].

Тиосемикарбазида, незамещенные по атому N-2 могут существовать в цвиттер-ионной форме или находиться с этой формой в таутомерном равновесии;

положение равновесия определяется пространственным и электронным влиянием заместителей [138].

При взаимодействии тиосемикарбазида с ионом металла серебро как более сильный акцептор вытесняет ион водорода из поля лиганда. Положительный заряд на атоме азота может стабилизироваться анионом кислоты из водного раствора или карбоксилат-ионом стеариновой кислоты:



Атом азота, связанный с атомом углерода, обычно не образует непосредственных координационных связей с металлом - комплексообразователем. Вследствие наложения в спектрах полос поглощения карбоксилат-иона COO^- стеариновой кислоты и валентных колебаний двойных связей CS группы тиосемикарбазида трудно однозначно судить о характере связывания молекул стеариновой кислоты.

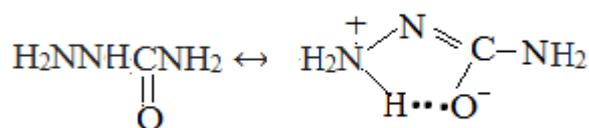
В ИК-спектре гидрохлорида семикарбазида полоса валентных антисимметричных колебаний N-H связей амидной группы $-\text{CONH}_2$ проявляется при $3440\text{-}3430 \text{ см}^{-1}$. Полоса валентных симметричных колебаний N-H связей амидного фрагмента смещается по сравнению с семикарбазидом в область высоких частот на $70\text{-}60 \text{ см}^{-1}$. Указанные смещения позволяют предположить, что атом азота амидного фрагмента молекулы семикарбазида не протонируется. Вместо полос поглощения валентных антисимметричных и симметричных колебаний N-H связей гидразинного фрагмента молекулы семикарбазида $-\text{NHNH}_2$ при 3340 и 3310 см^{-1} появляется одна полоса в области $3340\text{-}3320 \text{ см}^{-1}$. Это связано протонированием молекулы по терминальному атому азота.

Интенсивная полоса колебания связи C=O в спектре гидрохлорида находится при 1710- 1690 см⁻¹, что указывает на отсутствие протонирования по атому кислорода.

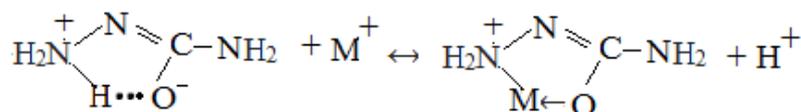
В спектрах гидрохлорида и гидробромида бис(семикарбазида) наряду с высокочастотной компонентой, относящейся к протонизированной молекуле основания, сохраняется низкочастотная компонента при 1668 и 1670 см⁻¹, отвечающая нейтральной молекуле.

В спектре гидрохлорида семикарбазида эквимолекулярного состава появляется 8 новых хорошо разрешенных полос характеристичных для заряженной группы: $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$ полосы валентных колебаний расположены в области 2880 - 2850 и 2760 - 2670 см⁻¹, деформационных колебаний - в области 1595 -1580 и 1555 - 1525 см⁻¹. Скелетные колебания идентифицированы около 1490-1480 и 1400 - 1350 см⁻¹. Балансировочным колебаниям отвечает полосы около 1220 - 1210 и 1185 - 1180 см⁻¹.

По данным спектра соединений гидрохлорида семикарбазида с ионом серебра связь металл-лиганд осуществляется с участием гидразинного азота и кислорода карбонильной группы. То есть пятичленный хелатный комплекс гидрохлорида семикарбазида с ионом металла образуется аналогично тиосемикарбазиду, через образование цвиттер-иона, по следующей схеме:



(9)



(10)

Глава 4. РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА(I) МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ СПЕКТРОСКОПИЕЙ

На сегодняшний день в качестве стандартных образцов и образцов – излучателей твердофазной спектроскопии, как показано в литературном обзоре настоящей работы, применяют в основном сорбированные комплексы определяемого элемента с органическим реагентом на твердой фазе. Но применение этих методов характеризуется большим количеством недостатков. На основе результатов систематических исследований экстракции ионов серебра(I) расплавом ЛОВ и их смесей нами изучена возможность разработки способов приготовления образцов сравнения для определения серебра(I) методом ТС.

Твердофазная спектроскопия включает в себя спектроскопию диффузного отражения и твердофазную спектрофотометрию. Спектральные кривые отражения и поглощения определяемых веществ очень часто имеют близкие спектроскопические характеристики и дают возможность определять количество вещества в твердом образце путем использования величин значений как отражения, так и абсорбции.

4.1 Нахождение оптимальных условий определения серебра(I) в твердых экстрактах смесей амида и стеариновой кислоты методом твердофазной спектроскопии

Принцип исследования основывается на измерении степени отражения и поглощения исследуемого образца относительно белых стандартов. В данном случае таким стандартным образцом является свеженапыленный оксид магния, отражающий свет во всем интервале спектра с хорошей воспроизводимостью

более чем 95%. Спектры отражения и поглощения, исследуемых и эталонных образцов измеряются при одинаковых условиях.

На основе исследований влияния толщины поглощающего слоя, матовости и гладкости поверхности, однородности, воспроизводимости и стабильности на спектры образцов установлены оптимальные условия измерений их спектроскопических характеристик.

Прежде были получены спектры реагентов, используемых в процессе исследования.

На рисунке 15 представлен спектр стеариновой кислоты, снятый относительно белого стандартного образца оксида магния. Из рисунка видно, что в спектре диффузного отражения стеариновой кислоты наблюдаются характерные максимумы функции Кубелки - Мунка при длинах волн 210 и 310 нм. В спектре поглощения наблюдаются максимумы при 210 и 300 нм.

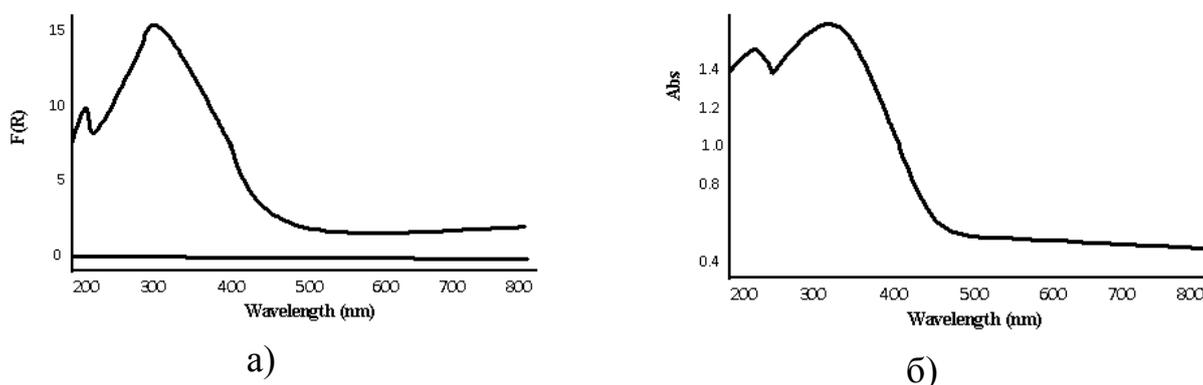


Рисунок 15 – Спектры диффузного отражения (а) и поглощения (б) стеариновой кислоты

В спектрах поглощения смеси тиосемикарбазида и стеариновой кислоты четко выражен пик при длине волны 280 нм и в спектре отражения при 290 нм (рис.16)

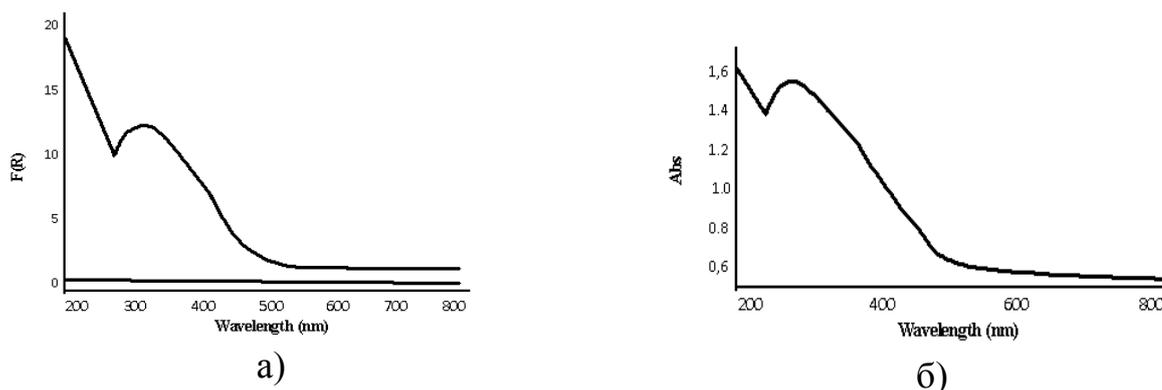


Рисунок 16 – Спектр диффузного отражения (а) и поглощения (б) тиосемикарбазида в расплаве стеариновой кислоты

Спектр поглощения смеси гидрохлорида семикарбазида и стеариновой кислоты характеризуется максимумом при длине волны 270 нм, а спектр отражения - при 275 нм (рисунок 17) .

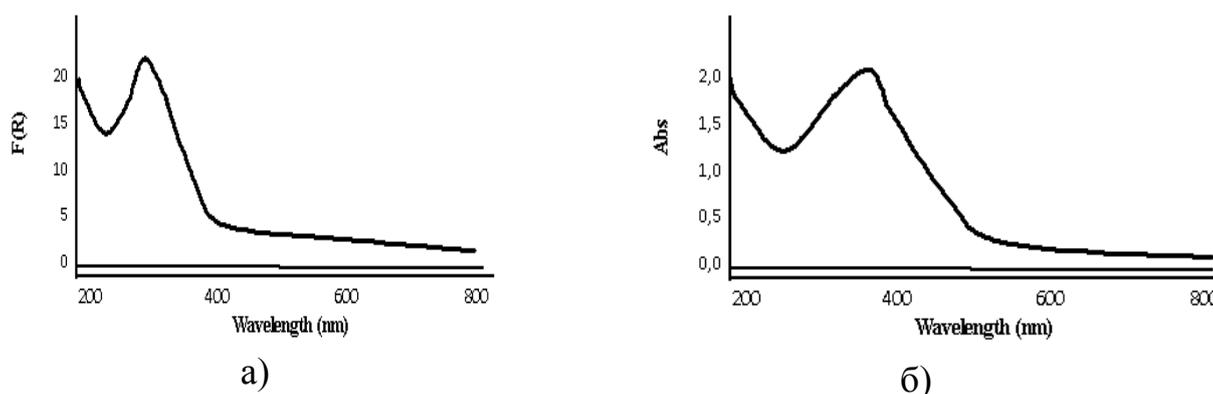


Рисунок 17 – Спектр диффузного отражения (а) и поглощения (б) гидрохлорида семикарбазида в расплаве стеариновой кислоты

Эти изменения в спектре смеси реагентов по сравнению со спектром стеариновой кислотой связаны, вероятно, с тем, что в расплаве между стеариновой кислотой и амидом происходит достаточно сильное взаимодействие за счет сильной протонирующей способности амидов.

Координация иона водорода карбоксильной группы происходит, надо полагать, через гидразинный атом азота амида.

При взаимодействии с ионом металла серебро как более сильный акцептор вытесняет ион водорода из поля лиганда.

Спектры экстрактов ионов серебра(I) в расплавах тиосемикарбазида и гидрохлорида семикарбазида в стеариновой кислоте отличаются от спектров

исходных реагентов и характеризуются собственными параметрами. В спектре отражения соединения серебра(I) с тиосемикарбазидом наблюдаются максимум при 530 нм (а), а в спектре поглощения один максимум при 510 (б). В спектре отражения соединения серебра(I) с гидрохлоридом семикарбазида наблюдаются максимум при 545 нм (а), а в спектре поглощения максимум при 510 нм(б).

Изучено влияние рН водного раствора, температуры проведения процесса, концентрации амида, времени экстракции на спектры отражения и поглощения экстрагируемого соединения серебра (I). Установлено, что значение аналитического сигнала органических реагентов вычитается из спектров соединений. На основе анализа всех полученных спектров найдено, что в изученных интервалах изменения указанных факторов спектральные характеристики экстрактов не изменяются, спектры отличаются только количественными характеристиками, что свидетельствует о постоянстве состава образцов.

На рисунках 18 и 19 представлены спектры диффузного отражения и спектры поглощения, полученные в изученных экстракционных системах для различных концентраций металла.

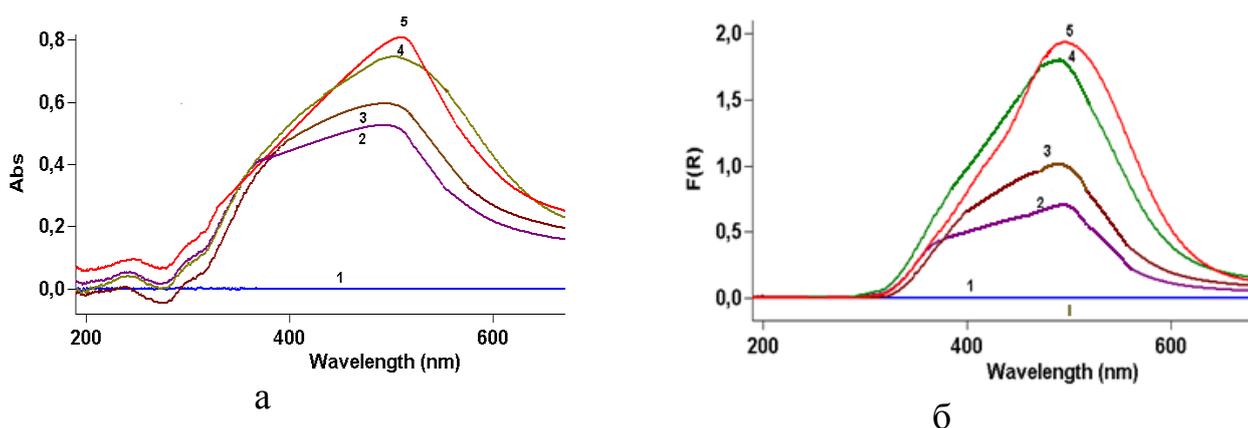


Рисунок 18 – Спектры поглощения (а) и отражения (б) соединений серебра(I) в системе водный раствор - тиосемикарбазид в расплаве стеариновой кислоты

1 – базовая линия

2 – $C_{Ag}=1$ мг

3 – $C_{Ag}=3$ мг

4 – $C_{Ag}=5$ мг

5 – $C_{Ag}=7$ мг

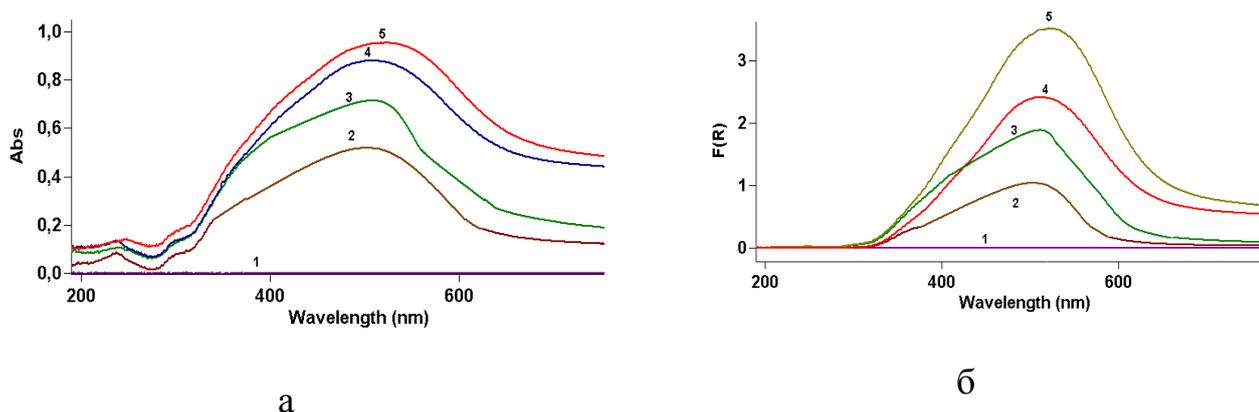


Рисунок 19 – Спектры поглощения (а) и отражения (б) соединений серебра(I) в системе водный раствор - гидрохлорид семикарбазида в расплаве стеариновой кислоты

1 – базовая линия

2 – $C_{Ag}=1$ мг

3 – $C_{Ag}=3$ мг

4 – $C_{Ag}=5$ мг

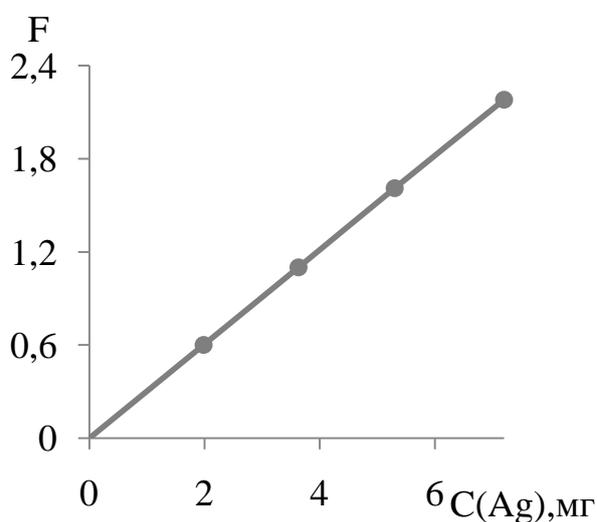
5 – $C_{Ag}=7$ мг

Из рисунков видно, что значение аналитического сигнала стеариновой кислоты и амидов, как в случае отражения (а), так и в случае поглощения (б) вычитается из спектров соединений металла. Зависимость между аналитическим сигналом и концентрацией металла в твердом экстракте линейная. Сравнение величин абсорбции и функции Кубелки – Мунка показывает, что спектры отражения характеризуются более высокой чувствительностью, чем спектры поглощения

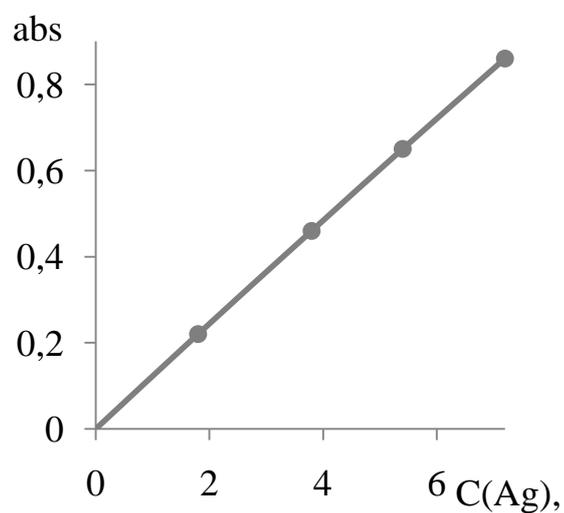
Полученные результаты исследования можно использовать для разработки аналитической методики определения серебра(I) непосредственно в твердых экстрактах. Для этого изучена зависимость значения отражения и абсорбции от концентрации металла. Результаты представлены в таблице 22. Построены градуировочные графики определения серебра(I) методом твердофазной спектроскопии в интервале содержаний серебра(I) (рисунки 18, 19)

Таблица 22 – Зависимость значений абсорбции от концентрации металла в системе водный раствор - тиосемикарбазид в расплаве стеариновой кислоты

Система водный раствор - тиосемикарбазид в расплаве стеариновой кислоты							
$C_{Ag}, (мг)$	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00
Абсорб.	0,50	0,54	0,63	0,70	0,77	0,83	0,89
Отраж.	0,50	0,8	0,96	1,30	1,50	1,55	2,10
Система водный раствор - гидрохлорид семикарбазида в расплаве стеариновой кислоты							
Абсорб.	0,44	0,58	0,64	0,75	0,82	0,90	0,98
Отраж.	0,46	0,98	1,53	1,98	2,50	2,95	3,60



а)



б)

Рисунок 18 – Зависимость значений отражения (а) и абсорбции (б) от концентрации металла в системе водный раствор – тиосемикарбазид в расплаве стеариновой кислоты

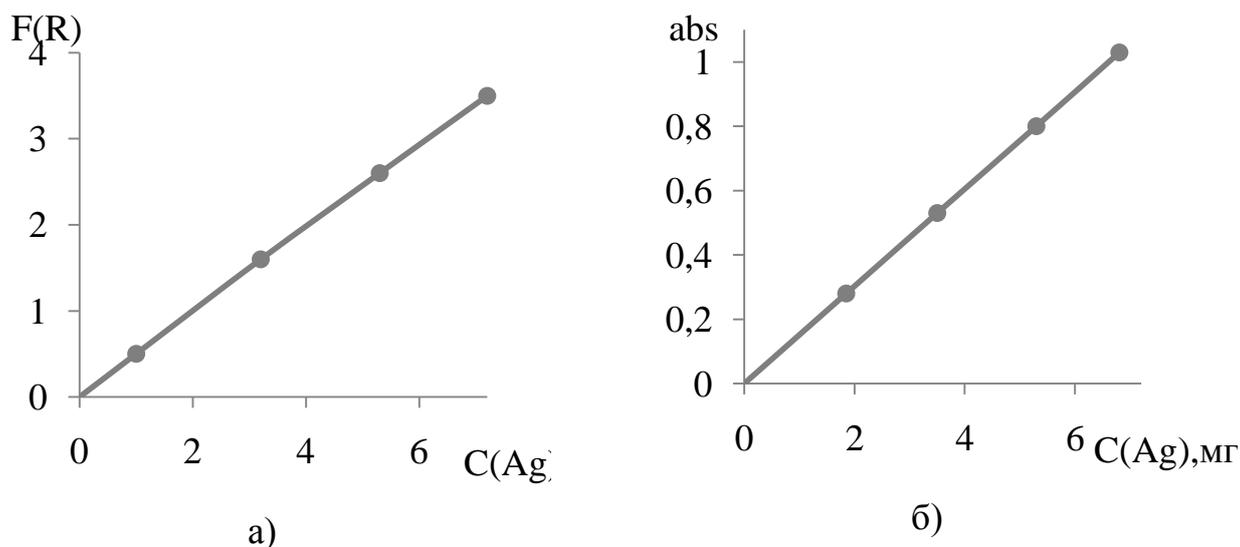


Рисунок 23 – Зависимость значений отражения (а) и абсорбции (б) от концентрации металла в системе водный раствор - гидрохлорид семикарбазида в расплаве стеариновой кислоты

Приведенные выше градуировочные графики линейны в указанном интервале содержаний серебра(I). Проведена статистическая обработка аналитических определений содержаний серебра (табл.24).

Таблица 24 – Результаты статистической обработки аналитических определений содержаний серебра(I) в твердых образцах, (n=10, p=0,95)

Содержание серебра(I) в твердых образцах, мг/5 мл	S	$\bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$
1,00	0,01	1,01±0,01
2,00	0,01	2,02±0,01
3,00	0,04	3,01±0,03
4,00	0,05	4,01±0,04
5,00	0,07	5,00±0,05
6,00	0,07	6,01±0,05
7,00	0,06	7,01±0,06

Учитывая результаты исследований можно сделать вывод, что для получения воспроизводимых значений отражения (поглощения), коррелирующих с концентрацией металла в твердом экстракте, образцы сравнения должны

отвечать ряду требований, основными из которых являются гомогенное распределение металла, гладкость, матовость поверхности образца, стабильность.

Для установления селективности спектроскопического определения ионов серебра изучена экстракция ряда металлов(железо, цинк, свинец, медь), сопутствующих серебру в объектах окружающей среды и полученные экстракты, а также исходные реагенты исследованы методом твердофазной спектроскопии.

В таблице 25 приведены спектральные характеристики реагентов.

Таблица 25– Спектральные характеристики реагентов

Соединение	Стеариновая кислота		ТСК в расплаве стеариновой кислоты		Гидрохлорид СК в расплаве стеариновой кислоты	
	Погл.	Отраж.	Погл.	Отраж.	Погл.	Отраж.
λ, нм	210 и 300	210 и 310	280	290	270	275

В таблице 26 приведены спектральные характеристики образцов сравнения изученных элементов и серебра в системе с тиосемикарбазидом.

Таблица 26 – Спектральные характеристики образцов сравнения серебра и сопутствующих элементов в системе с тиосемикарбазидом

Элемент	λ (абс.), нм	λ (отр.), нм
Серебро	530	510
Медь	708	723
Цинк	430	428
Свинец	245	253
Железо	400 и 482	400 и 480

В таблице 27 приведены спектральные характеристики образцов сравнения изученных элементов и серебра в системе с гидрохлоридом семикарбазида.

Таблица 27– Спектральные характеристики образцов сравнения серебра и сопутствующих элементов в системе с гидрохлоридом семикарбазида

Элемент	λ (абс.), нм	λ (отр.), нм
Серебро	510	545
Медь	708	725
Цинк	240 и 380	240 и 380
Свинец	350	360
Железо	360	360

Анализ данных таблиц 9 и 10 показал, что спектр соединения серебра(I) отличается от спектров исходных реагентов и соединений железа и других сопутствующих элементов. Это позволяет проводить селективное определение серебра методом твердофазной спектроскопии.

Изучено влияние ионов меди (II), цинка (II), свинца (II), железа (III) на определение степени извлечения серебра в режиме диффузного отражения. Предварительно установлены максимальные значения функции отражения для образца соединения серебра (I), содержащего 1,0 мг металла, в отсутствии других элементов. Установлено, что при изменении соотношений определяемого и сопутствующего элементов в интервале от 1:1 до 1:10 степень экстракции ионов металла и спектральные характеристики экстракта остаются неизменными. При более высоких концентрациях сопутствующего элемента степень экстракции начинает уменьшаться. Дальнейшее увеличение содержания ионов металла уменьшает степень экстракции до 80-95% для различных элементов.

Данные подтверждены спектрами отражения, полученными при экстракции водной фазы, содержащей серебро и сопутствующие металлы в различных соотношениях. Из спектров экстрактов из водных растворов серебра и меди следует, что значение функции отражения максимально в характеристической области спектра при $\lambda = 394\text{нм}$ и тождественно значению отражения соединения серебра(I) без добавления сопутствующего элемента. Для соотношения Ag:Cu = 1:12, интенсивность максимума отражения серебра уменьшается значительно.

Аналогичные результаты получены для цинка, свинца, железа. Были составлены искусственные смеси с различными соотношениями определяемого и мешающих элементов. Анализ спектров диффузного отражения, полученных для изученного интервала соотношений 1:1-1:10, показывает идентичность спектров по интенсивности спектральных линий и максимальной длине волны поглощения.

4.2 Практическое применение результатов исследований

Представляет практический интерес изучить возможность применения полученных результатов для разработки избирательных комбинированных методов определения серебра (I) в многокомпонентных объектах окружающей среды. Объектом исследования был тестированный стандартный образец KZ.03.01.00006-2003/ГСО3596-86 (ГСО) колчеданно-барит-полиметаллической руды.

4.3 Экстракционно-твердофазно-спектроскопическое определение серебра(I) в стандартных образцах полиметаллических руд

В полиметаллических рудах Казахстана основными элементами являются свинец, цинк, медь, железо и другие элементы, содержание которых в десятки и сотни раз превышает содержание серебра. Это затрудняет его аналитическое определение. В связи с этим селективное определение серебра является актуальной проблемой.

Методика разложения. Стандартные образцы полиметаллической руды разлагали по следующей методике: навеску пробы помещали в стеклоуглеродный стакан объемом 200-300 мл, смачивали несколькими каплями воды и добавляли 10 мл царской водки. Полученную взвесь оставляли на холоде в течение 10 мин и затем упаривали досуха. К образовавшемуся осадку приливали 10 мл концентрированной азотной кислоты квалификации ч.д.а и снова упаривали до влажных солей. Полученные соли растворяли водой и фильтровали.

Методика получения образцов сравнения и спектрального определения содержания ионов серебра. Из растворов брали аликвоты различного объема и по каплям прибавляли раствор свежеприготовленного аммиака до оптимального значения pH. Соотношение органической и водной фаз составляло 1:4. После установления температуры 80°C в сосуд прибавляли рассчитанное количество

органического реагента и экстрагировали в течение 3 мин. Отделяли водную и органическую фазы. В водном растворе определяли равновесное значение pH.

Полученные экстракты ионов серебра (I) в расплаве смеси тиосемикарбазида и стеариновой кислоты плавил и отливал в специальные кольца с диаметром 70 мм. В результате получается твердый образец с ровной гладкой поверхностью, который устанавливают в кюветное отделение приставки диффузного отражения прибора для измерения образцов с толщиной более 25 мм. Максимальная толщина образца не должна превышать 45 мм.

По градуировочным графикам найдено содержание серебра. Максимальное значение функции Кубелка - Мунка комплексных соединений серебра в спектрах не перекрывается с максимумами отражения и поглощения сопутствующих элементов и матрицей образца. Полученные результаты находятся в соответствии с данными, приведенными в ГСО.

Результаты анализа полученных из водных растворов стандартного образца колчеданно-полиметаллической руды твердых экстрактов методом СДО показывают, что ионы металла количественно переходят в твердый экстракт (таблица 28).

Таблица 28 – Результаты анализа твердых экстрактов, полученных для различных навесок полиметаллической руды

m(руды), г	2,000	3,000	4,000	4,500	5,000
C(Ag) _{орг} , мг	2,130	3,210	4,280	4,870	5,320
C(Ag) _{вод.} , мг	0,150	0,010	0,020	0,080	0,320
R, %	99,97	99,98	99,99	99,99	99,99

Для проверки правильности предложенной схемы анализа и найденных условий экстракции был использован метод контроля «введено-найденно». К аликвотам в 1 мл стандартного образца полиметаллической руды, содержащего 3 мг серебра дополнительно прибавляли точное количество металла, используя свежеприготовленный стандартный раствор серебра. Полученные растворы проводили через все стадии анализа. После измерения на приборе Cary 100 Scan

UV – Visible Spectrophotometer с использованием градуировочного графика определено содержание серебра в полученных образцах-излучателях. Проведена статистическая обработка результатов измерений (таблица 29).

Таблица 29 – Результаты определения серебра (I) в образцах полиметаллической руды методом «введено – найдено», (n=10, P=0,95)

C(Ag), пробы, мг	Введено, C(Ag), мг	Найдено, C(Ag), мг	S
3,00	0,05	3,05	0,07
3,00	1,0	4,09	0,06
3,00	1,5	4,51	0,06
3,00	2,0	5,19	0,08
3,00	2,5	5,55	0,08

Из таблицы видно, что предложенная методика определения отличается хорошей воспроизводимостью и точностью.

Установлено, что максимальные значения отражения для соединения серебра соответствуют данным, полученным с применением гостированной методики. Правильность метода определяли сравнением результатов с результатами сравниваемого метода определения (таблица 30). (n=10; P=0,95)

Таблица 30 – Результаты определения серебра (I) в образцах полиметаллических руд, (n=10, p=0,95)

Регистрационный номер пробы	Метод определения содержания серебра, мкг/г	
	Экстракционно - атомно - абсорбционная спектроскопия пламени	Экстракционно - твердофазная спектроскопия
KZ.03.01.00004-2003/ГСО 3594-86	107,0 ± 4,0	107,4 ± 2,3
KZ.03.01.00006-2003/ГСО 3596-86	155,4 ± 3,0	155,5 ± 2,5

Таким образом, разработана методика экстракционно - спектроскопического определения серебра в стандартных образцах полиметаллических руд

непосредственно в твердых экстрактах. Метод характеризуется высокой точностью, чувствительностью. Образцы сравнения на основе легкоплавкой матрицы удовлетворяют всем требованиям образцов-излучателей: отличаются гомогенностью распределения, близостью состава с анализируемыми пробами и могут использоваться в течение нескольких лет.

ВЫВОДЫ

1. С целью разработки избирательных методов определения серебра(I) твердофазной спектроскопией проведены систематические исследования экстракции серебра с применением индивидуального легкоплавкого экстрагента – стеариновой кислоты, а также ее смесей с хелатообразующими амидами, образующих комплексы высокой прочности и позволяющие проводить экстракцию в достаточно кислой области.

2. На основе систематических исследований экстракции серебра(I) расплавом стеариновой кислоты, тиосемикарбазидом, гидрохлоридом семикарбазида в стеариновой кислоты найдено, что оптимальными являются температура 80-90°C и соотношение объемов фаз 1:1 - 1:100, экстракционное равновесие устанавливается за 3 мин, изменение концентрации металла от 10^{-4} до 10^{-2} моль/л не влияет на продолжительность экстракции. Наибольшие различия проявляются в значениях рН водной фазы: ионы серебра(I) количественно извлекаются в системе со стеариновой кислотой при рН выше 5,1 и составляет 99,98%, в системе с тиосемикарбазидом рН максимального извлечения составляет 6,0 и выше, в системе с гидрохлоридом семикарбазида ионы серебра(I) экстрагируются в более кислой области, при рН=3,6.

3. Методами сдвига равновесия, молярных отношений, рентгенофазового анализа, ИК- и твердофазной спектроскопии изучены закономерности комплексообразования в изученных системах, предложена схема экстракционного равновесия. Вероятный механизм взаимодействия серебра (I) с тиосемикарбазидом и гидрохлоридом семикарбазида - катионообменный с возможной дополнительной координационной связью за счет донорных атомов реагентов по донорно-акцепторному механизму и с возможной сольватацией молекул стеариновой кислоты.

4. Методом рентгенофазового анализа на основе сопоставления штрихрентгенограмм порошков экстрагируемых соединений с штрихрентгенограммами исходных реагентов показано, что выделенные из

экстрактов соединения являются индивидуальными веществами, кристаллические решетки которых характеризуются собственным набором межплоскостных расстояний и соответствующих им интенсивностей. В аналитической химии эти результаты могут служить для идентификации этих соединений.

5. ИК -спектроскопические исследования показали, что в стеарате катион серебра (I) координируется через атомы кислорода карбонильной и карбоксильной групп бидентатной молекулы карбоновой кислоты. В системе с тиосемикарбазидом образование комплекса происходит с имидтиольной (депротонированной) формой тиосемикарбазида и металл координируются через атом серы и аминный атом. По данным спектра соединений гидрохлорида семикарбазида с ионом серебра связь металл - лиганд осуществляется с участием гидразинного азота и кислорода карбонильной группы.

6. Исследования методом твердофазной спектроскопии показали, что спектре диффузного отражения стеариновой кислоты наблюдаются характерные максимумы функции Кубелки - Мунка при длинах волн 210 и 310 нм. В спектре поглощения наблюдаются максимумы при 210 и 300 нм. В спектрах поглощения тиосемикарбазида в расплаве стеариновой кислоты четко выражен пик при длине волны 280 нм и в спектре отражения при 290 нм, а для смеси гидрохлорида семикарбазида и стеариновой кислоты максимальное поглощение наблюдается при длине волны 280 нм, максимальное отражение - при 290 нм. Спектры экстрактов ионов серебра(I) в расплавах тиосемикарбазида и гидрохлорида семикарбазида в стеариновой кислоте отличаются от спектров исходных реагентов и характеризуются собственными параметрами: 530 нм и 510 в спектрах отражения и поглощения соответственно для системы с тиосемикарбазидом и 545 и 510 нм в спектрах отражения и поглощения соответственно для системы с гидрохлоридом семикарбазида.

7. Найдены оптимальные условия определения серебра(I) в твердых экстрактах легкоплавких органических веществ и их смесей методами твердофазной спектроскопии. Предложен способ приготовления образцов

сравнения, который обеспечивает близость состава образца с известным содержанием вещества с составом анализируемых проб. Показано, что значение аналитического сигнала реагентов, как в случае отражения, так и в случае поглощения, вычитается из спектров соединений металла, что обеспечивает высокую точность определения. Установлена прямо пропорциональная зависимость между значениями абсорбции и функции Кубелки – Мунка и содержанием металла в составе твердых экстрактов. Правильность метода подтверждена статистической обработкой результатов анализа.

8. С целью установления избирательности экстракции ионов серебра(I) - изучена экстракция мешающих элементов в условиях количественного извлечения ионов серебра (I). На основе полученных результатов установлены условия селективного отделения железа, цинка, свинца, меди. На основе изучения влияния сопутствующих элементов на спектроскопическое определение серебра показано, что спектр соединения серебра(I) отличается от спектров исходных реагентов и соединений меди, цинка, свинца, железа. Это дает возможность селективного спектроскопического определения серебра в присутствии этих элементов.

9. Разработана экстракционно – твердофазно – спектроскопическая методика определения серебра в стандартных образцах полиметаллических руд. Проверка правильности методики проведена методом добавок и путем сравнения с результатами гостированной методики.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- ТС – твердофазная спектроскопия
- ТСФ – твердофазная спектрофотометрия
- СДО – спектроскопия диффузного отражения
- ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия
- ЭТААС – электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия
- АЭС – атомно - эмиссионная спектрометрия
- УФ – ультрафиолетовая спектроскопия
- РФА – рентгенофлуоресцентный анализ
- МСМ – масс -спектральный метод
- ПЭС – пламенно - эмиссионная спектроскопия
- Me – металл
- ВКК – высшие карбоновые кислоты
- СК –стеариновая кислота
- ВКС - внутриклеточные соединения
- ГСО - гостированные стандартные образцы
- ИА – ионный ассоциат
- ЛОВ – легкоплавкие органические вещества
- ПАВ – поверхностноактивные вещества
- ПАН – 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол
- ПАР – 4-(2-пиридилазо)-резорцин
- ППУ – пенополиуретан
- РЗЭ- редкоземельные элементы
- Na-ДДТК – диэтилдитиокарбаминат натрия
- РЛК – разнолигандные экстрагенты
- ТБФ – трибутилфосфат
- ХАДМАФ - 2-(2-хинолилазо)-5-диметиламинофенол
- HDz – дитизон
- ДХЭ -1,2-дихлорэтан

ЧАО -четвертичные аммониевые основания

ДМФА -диметилформаид

ВКС- внутрикомплексные соединения

ДСН- додецилсульфонат натрия

F(R) – функция Кубелки – Мунка

R– относительное диффузное отражение

D – коэффициент распределения

R% – степень извлечения

S – стандартное отклонение

Sr,% - относительное стандартное отклонение

о.с.ч-особо чистый

х.ч. – химически чистый

ч.д.а. – чистый для анализа

ч. – чистый

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Пятницкий, И. В. Аналитическая химия серебра: серия «Аналитическая химия элементов» / И. В. Пятницкий, В. В. Сухан. – М. : Наука, 1975. – 260 с.
2. Бургер, К. Органические реагенты в неорганическом анализе / К. Бургер. – М. : Мир, 1975. – 272 с.
3. Хольцебежер, З. Органические реагенты в неорганическом анализе / З. Хольцебежер, Л. Дивиш, М. Края, Л. Шума, Ф. Влачил. – М. : Мир, 1979. – 620 с.
4. Чекушин, В. С. Экстракция благородных металлов сульфидами и сульфоксидами / В. С. Чекушин, В. Ф. Борбат. – М. : Наука, 1984. – 152 с.
5. Ванифатова, Н. Г. Экстракция металлов нейтральными серусодержащими соединениями / Н. Г. Ванифатова, И. В. Серякова, Ю. А. Золотов. – М. : Наука, 1980. – 104 с.
6. Рухадзе, Е. Г. Экстрагирующиеся соединения благородных металлов с тиобензиланилидом / Е. Г. Рухадзе, А. Н. Шкиль, Ю. А. Золотов // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т. 44. – № 7. – С. 1257.
7. Мясоедова, Г. В. Хелатообразующие сорбенты / Г. В. Мясоедова, С. Б. Саввин. – М. : Наука, 1984. – 171 с.
8. Ванифатова, Н. Г. Экстракция серебра и ртути нейтральными серусодержащими экстрагентами: учебное пособие / Н. Г. Ванифатова, Ю. А. Золотов, Т. Я. Медведь // Журн. неорган. химии. – 1977. – Т. 22. – Вып. 11. – С. 3103.
9. Никитин, Ю. Е. Экстракция серебра некоторыми кетосульфидами / Ю. Е. Никитин, Ю. И. Муринов, Р. А. Хисамутдинов, В. И. Дронов, Р. Ф. Нигматулина // Журн. неорган. химии. – 1977. – Т. 23. – Вып. 11. – С. 3084.
10. Никитин, Ю. Е. Экстракция серебра индивидуальными кетосульфидами: сб. Гидрометаллургия золота / Ю. Е. Никитин, Ю. И. Муринов,

Р. А. Хисамутдинов, В. И. Дронов, Р. Ф. Нигматулина. – М. : Наука, 1980. – С. 143.

11. Торгов, В. Г. Экстракция нитрата серебра индивидуальными органическими сульфидами и сульфоксидами / В. Г. Торгов, С. С. Шацкая, В. А. Михайлов, Л. Е. Губенко, В. М. Андриевский // Известия АН СССР: Серия химич. – 1973. – Вып. 3. – № 7. – С. 70.

12. Торгов, В. Г. Экстракция нитрата серебра сульфидами нефти / В. Г. Торгов, С. С. Шацкая, В. А. Михайлов, М. Ф. Бондаренко, М. А. Пайс, Л. И. Насонова // Известия АН СССР: Серия химич. – 1973. – Вып. 3. – № 7. – С. 79.

13. Майстренко, В. Н. Экстракция серебра 2-алкил-1,3-оксатиоланами / В. Н. Майстренко, В. В. Зорин, Н. Ю. Метлина, С. С. Злотский, Д. Н. Рахманкулов // Журн. неорган. химии. – 1985. – Т. 30. – Вып. 4. – С. 1017.

14. Гибало, И. М. Экстракция соединений палладия и серебра с тиобензанилидом и N-замещенными 2-тиопиколинамида из солянокислых сред / И. М. Гибало, Э. Е. Раковский, А. Н. Шкиль, Е. Г. Рухадзе // Журн. неорган. химии. – 1982. – Т. 27. – Вып. 4. – С. 1005.

15. Серякова, И. В. Избирательная экстракция серебра с помощью дифенилтиомочевины / И. В. Серякова, Г. А. Воробьева, Ю. А. Золотов // Журн. аналит. химии. – 1972. – Т. 27. – № 9. – С. 1840.

16. Золотов, Ю. А. Об экстракции металлов нейтральными серусодержащими экстрагентами / Ю. А. Золотов, И. В. Серякова, Г. А. Воробьева, А. В. Глембоцкий // Док. АН СССР. – 1973. – Т. 209. – № 4. – С. 909.

17. Золотов, Ю. А. Экстракция серебра и ртути дифенилтиомочевинной и О-изопропил-N-этилтиокарбаматом / Ю. А. Золотов, Н. Г. Ванифатова // Журн. неорган. химии. – 1978. – Т. 23. – Вып. 10. – С. 2788.

18. Золотов, Ю. А. Экстракция металлов некоторыми сероазотсодержащими макроциклическими соединениями / Ю. А. Золотов, В. П. Ионов, Е. В. Рыбакова, В. И. Кнутов, М. Г. Воронков // Журн. неорган. химии. – 1987. – Т. 32. – Вып. 9. – С. 2228.

19. Tatsuya, N. Remarkably selective Ag^+ extraction and transport by thiolariet ethers / N. Tatsuya, T. Naoko, N. Katsunori, O. Hideaki, Y. Yumihiko // *Jurnal. Org. Chem.* – 1996. – Vol. 61. – №13. – P. 4342.
20. Mendoza, C. S. Thiuram sulfides as a reagent for the solvent extraction of silver / C. S. Mendoza, S. Kamata, K. Sodeyama // *Anal. Sci.* – 1996. – Vol.12. – № 6. – P. 969.
21. Saito, K. Extraction behaviour of copper (II) and silver (I) with a thiocrown ether carboxylic acid, 2-(3,6,10,13 -tetrathiacyclotetradec-1-oxy) hexanoic acid / K. Saito, I. Taninaka, S. Murakami, A. Muromatsu // *Talanta.* – 1998. – Vol.46. – № 5. – P. 1187.
22. Chayama, K. Extraction behavior of silver ion with acyclic polythioethers / K. Chayama, N. Koyama, H. Tsuji, E. Sekido // *Bunseki kagaku.* – 1998. – Vol. 47. – № 12. – P. 993.
23. Mendoza, C. S. Phenylenedimethylene bis(dithiocarbamates) and related bis(dithiocarbamates) as extractants of silver / C. S. Mendoza and S. Kamata // *Anal. Sci.* – 1997. – Vol. 13. – № 4. – P. 661.
24. Kojima, I. Selective extraction and "one-drop" flame atomic absorption spectrometric determination of silver in biological standard reference materials / I. Kojima and M. Katsuzaki // *Anal. Sci.* – 1997. – Vol. 13. – № 6. – P. 1021.
25. Flor, T. Thermodynamic characterization of the liquid–liquid extraction of silver by acyclic dithia benzene derivatives / T. Flor, I. Romero, M. Munoz, M. Valiente, J. Casabo // *Anal. chim. acta.* – 1998. – Vol. 375. – № 1-2. – P. 127.
26. Межов, Э. А. Экстракция аминами, солями аминов и четвертичных аммониевых оснований: справочник / Э. А. Межов – М. : Атомиздат, 1977.– 304 с.
27. Золотов, Ю. А. Концентрирование микроэлементов / Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин. – М. : Химия, 1982.– 288 с.
28. Золотов, Ю. А. Экстракция в неорганическом анализе / Ю. А. Золотов. – М. : Изд. МГУ, 1988. – 82 с.

29. Золотов, Ю. А. Экстракция внутрикомплексных соединений / Золотов Ю. А. – М. : Наука, 1968.– 313 с.
30. Ковалев, С. В. Экстракция нитратов редкоземельных металлов(III) солями четвертичных аммониевых оснований из многокомпонентных водно - солевых растворов / С. В. Ковалев // Журн. неорганич. хим. : комплекс. соед. – 2005. – № 22.– С. 1225.
31. Bazel, Y. R. Extraction of thiocyanate complexes of silver with polymethyne dyes from water-organic media / Y. R. Bazel //10th Eur. conf. anal. chem.: Mater. // Basel. – 1998. – Vol. 52. – P. 341.
32. Слюсарь, И. В. Экстракция скандия из хлоридных растворов сложного солевого состава азотсодержащим фенолформальдегидным олигомером: автореф. дис. Экстракция скандия из хлоридных растворов сложного солевого состава азотсодержащим фенолформальдегидным олигомером канд. хим. наук: 02.00.02 / Слюсарь Игорь Владимирович – М., 1997. – 24 с.
33. Букин, В. И. Экстракция ванадия(V) азотсодержащими олигомерами / В. И. Букин, А. Г. Смирнова, А. М. Резник // Журн. цвет. металлургия. – 2000. – №3.–С. 35.
34. Бобрева, А. С. Экстракция комплексов серебра с тиомочевинной. / А. С. Бобрева, О. Петрухин, Ю. В. Шавня, Ю. М. Чикин // Журн. неорганич. химии. – 1980. – Т. 25. – № 6. – С. 1600.
35. Хуанг, Ж. Ц. Твердофазная экстракция и спектрофотометрическое определение серебра с помощью 2-(2-хинолилазо)-5-диметиламинофенола/ Ж. Ц. Хуанг, Г. Ю. Янг, К. Ф. Ху, Ц. Ю. Ин. // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т. 60. – № 6. – С. 566.
36. Креймер, С. Е. Определение серебра при помощи диэтилдитиокарбамината меди / С. Е. Креймер, А. С. Ломехов, А. В. Стогова // Журн. аналит. химии. – 1962. – Т. 17. – № 6. – С. 674.
37. Shijo, Y. Determination of trace amounts of silver in high-purity aluminum by graphite-furnace atomic absorption spectrometry after solvent extraction and micro-

volume back-extraction / Y. Shijo, E. Yoshimoto, T. Kitamura, H. Ono, N. Uehara // *Anal. Sci.*–1996. – Vol. 12. – № 6.–P. 959.

38. Mendoza, C. C. Silver selectivity of novel bis-xanthate derivative containing a diethylthionyl group in solvent extraction / C. C. Mendoza, S. Kamata // *Anal. sci.* – 1996. – Vol. 12. – № 3. – P. 495 – 497.

39. Schmidbaur, H. Silver nitrate complexes of nitrogen-containing heterocycles / H. Schmidbaur, A. Mair, G. Muller, J. Lachmann, S. Gamper // *Z. Naturforsch.* – 1991. – Vol. 46. – № 7. – P. 912.

40. Жукова, Л. Н. Сорбционное концентрирование серебра на кремнеземах, химически модифицированных азот-серосодержащими соединениями / Л. Н. Жукова, А. А. Гаськова, И. Е.Талуть, И. Ф. Грибовская, Т. И. Шурупова // *Вестн. МГУ: Сер. химич.* – 1991. – № 3. – С. 264 –267.

41. Alok, K. D. New, stable, chelated, tetracoordinated silver(I) complexes of the 2-(arylazo)pyridine ligand system: Synthesis, characterization and assessment of bonding and structure / K. D. Alok, C. Subrata, G. Sreebrata // *Polyhedron.*–1990. – Vol. 9. – № 18. – P. 2251–2255.

42. Kojiro, S. Solvent extraction and stripping of silver ions in room-temperature ionic liquids containing calixarenes / S. Kojiro, G. Masahiro // *Anal. chem.* – 2004. – Vol. 76. – № 17. – P. 5039–5044.

43. Ташенов, А. К. Координационные соединения неорганических кислот с гидразидами и биуретом: автореф. дис. Координационные соединения неорганических кислот с гидразидами и биуретом докт. хим. наук: 02.00.01 / Ташенов Ауэзхан Карипханович. – Алматы, 1994. – 24с.

44. Игнатов, В. И. Определение серебра в питьевых и пресных природных водах методом инверсионной вольтамперометрии с углеродными электродам. / В. И. Игнатов, С. С. Иванов // *Электрохим. методы анал.* – 1999. – С. 92–93.

45. Кирюшов, В. Н. Определение серебра в фиксажных растворах методом инверсионной вольтамперометрии на графитовом обновляемом

электроде / В. Н. Кирюшов, А. А. Вайс, Л. И. Скворцова // Электрохим. методы анал. – 1999. – С. 107–108.

46. Xie, H.-Q. Определение следовых количеств серебра методом адсорбционной вольтамперометрии с применением углеродного пастового электрода, модифицированного ализариновым фиолетовым, кит. / H.-Q. Xie, Y.-H. Li // Xiangtan daxue ziran kexue xuebao. – 2003. – Т. 25. – № 3. – С. 69–71.

47. Yang, C.-H. Определение следовых количеств серебра методом анодной инверсионной вольтамперометрии с использованием углеродного пастового электрода, модифицированного полимерным соединением urushiol-Al, кит. / C.-H. Yang. // Yingyong huaxue. – 2003. – Т. 20. – № 6.–С. 597–599.

48. Сладков, В. Е. Влияние полиэтиленimina на селективность определения Ag^{1+} в присутствии Cu^{2+} методом инверсионной вольтамперометрии. / В. Е.Сладков, Е. А.Осипова // Журн. анал. химии. – 2001. – Т.56. – №1. – С. 52–55.

49. Li, Y.-H. Alizarin violet modified carbon paste electrode for the determination of trace silver(I) by adsorptive voltammetry / Y.-H. Li, H.-Q. Xie, F.-Q. Zhou // Talanta. – 2005. – Vol. 67. – №1. – P. 28–33.

50. Демкин, А. М. Кулонометрическое определение микроколичеств серебра в растворах, содержащих поверхностно–активные вещества / А. М. Демкин // Журн. анал. химии. – 2003. – Т. 58. – № 3.– С. 307–312.

51. Pasztor, T. J. Ezust(I) katalitikus potenciometrikus titralasa: A jodid–katalizalt mangan(III)–arzen(III) indikatoreakcio felhasznalasa kensav jelenleteben, венг./ T. J. Pasztor, N. D. Popovic, G. M. Petkovic // Magy. kem. folyoir. – 1996. – Vol. 102. – P. 498–502.

52. Кочерегин, С. Б. Определение Ag^{+} -ионов методом прямой потенциометрии в азотнокислых растворах с избытком одно- и двухзарядных катионов/ С. Б. Кочерегин, Е. В. Школьников, Н. Е. Кондратьева // Зав. лаб.: диагност. матер. – 1998. – Т. 64. – № 5.– С. 15–17.

53. Chebotarev, V. N-sulphodithiooxamide - a new potentiometric titrant / V. Chebotarev // *Int. Congr. Anal. Chem.: Abstr. / Moscow.* – 1997. – Vol. 1.–P. 20.
54. Yang, C. Осциллографическое титрование серебра и меди в серебряных сплавах, кит. / C. Yang, L. Weilin, L. Kunhong // *Fenxi huaxue.* – 2000. – Vol. 28. – №1. – P. 68–71.
55. Choi, B. Double-armed crown ethers: Synergic π -coordination effect on potentiometric sensing for Ag(I) / B. Choi, I. Yoon, J. Kim, J. Kim, S. S. Lee, S. K. Jae // *Analysis.* – 2002. – Vol. 127. – № 7. – P. 947–950.
56. Vazquez, M. Potentiometric sensors for Ag⁺ based on poly (3-octylthiophene) (POT) / M. Vazquez, J. Bobacka, A. Ivaska // *J. Solid State Electrochem.* – 2005. – Vol. 9. – № 12. – P. 865–873.
57. Yang, C. Высокочувствительное электрохимическое определение следовых количеств Pb²⁺ и Ag¹⁺ в присутствии бромида цетилтриметиламмония / C. Yang, W. Huang, S. Zhang // *Fenxi huaxue.* – 2003. – Vol. 31. – № 7. – P. 794–798.
58. Pickup, N. L. Extraction of silver by polypyrrole films upon a base-acid treatment, англ./ N. L Pickup, J. S.Shapiro, D. K. Y. Wong // *Anal. chim. acta.* – 1998. – Vol. 364. – № 1–3. – P. 41–51.
59. Седых, М. ЭТААС определение Au, Ag и Pt в геохимических объектах/ Э. М.Седых и др. // *Всерос. конф. хим. анал. веществ и матер: Сб.науч. тр. / Москва.* – 2000. – С. 171.
60. Peng, Y. Определение следовых количеств свинца и кадмия в кальциевых солях методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии, кит. / Y. Peng, T. Wen-Feng. // *Guangpu shiyanshi.* – 2004. – Vol. 21. – № 4. – P. 674–676.
61. Рязанова, Л. Н. Определение золота, серебра и палладия в форме комплексных аммиакатов атомно-спектральными методами / Л. Н. Рязанова и др. // *17 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: сб. науч.тр./ Казань.* – 2003. – С. 223.

62. Jiang–Hui, L. Определение серебра в антибактериальном волокне методом атомно–абсорбционной спектрометрии с графитовой печью, кит. / L. Jiang–Hui, J.–H. Jiang, B. Chen, W.–X. Luo, X.–N. Xie // *Guangpu shiyanshi*. – 2003. – Vol. 20. – № 6. – С. 908 – 910.
63. Lopez - Garcia, I. Slurry sampling for the determination of silver and gold in soils and sediments using electrothermal atomic absorption spectrometry / I. Lopez–Garcia, N. Campillo, I. Arnau–Jerez, M. Hernandez - Cordoba // *Spectrochim. acta*. – 2003. – Vol. 58. – № 9. – P. 1715–1721.
64. Kojima, I. Selective extraction and one–drop flame atomic–absorption spectrometric determination of trace amounts of silver in highly–pure copper and lead / I. Kojima, A. Takayanagi // *J. Anal. Atom. Spectrom.* – 1996. – Vol. 11. – № 8. – P. 607–610.
65. Xu, S. Studies on flow injection vapor generation AAS for determination of silver, англ / S. Xu and et al.] // *Conf. anal. chem. and appl. Spectrosc / New Orleans*. – 1998. – P. 1837.
66. Sant'Ana, O. D. Precipitation–dissolution system for silver preconcentration and determination by flow injection flame atomic absorption spectrometry / O. D. Sant'Ana, A. L. R. Wagener, R. E. Santelli, R. J. Cassella, M. Gallego, M. Valcarcel // *Talanta*. – 2002. – Vol.56. – №4. – P. 673–680.
67. Zhang, S. Synthesis of amidinothoureido–silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with on–line preconcentration and separation / S. Zhang, Q. Pu, P. Liu, Q. Sun, Z. Su. // *Anal. chim. acta*. – 2002. – Vol. 452. – №2. – P. 223–230.
68. Pavlovska, G. Flotation method for selective separation of silver, cadmium, chromium, manganese, thallium, and zinc from aragonite before atomic absorption spectrometric determination / G. Pavlovska, K. Cundeva, T. Stafilov, D. Zendelovska // *Separ. sci. and technol.* – 2003. – Vol. 38. – № 5. – P. 1111 – 1124.

69. Guo, Y.–S. Определение меди и серебра в свинцовых электролитах методом пламенной атомно–абсорбционной спектроскопии, кит. / Y.–S. Guo and M.–D. Li. // *Guangpu shiyanshi*. – 2000. – Vol. 17. – № 5. – P. 572–574.
70. Sun, L.–Q. Определение серебра и золота в медных концентратах методом атомно–абсорбционной спектроскопии с предварительным отделением и концентрированием на SNF, кит. / L.–Q. Sun, L. Lin and Y.–K. Guo. // *Guangpu shiyanshi*. – 2000. – Vol. 17. – № 2. – P. 213 – 217.
71. Шаулина, Л. П. Сополлимер винилпиридина с дивинилсульфидом в сорбционно–атомно–абсорбционном определении серебра / Л. П. Шаулина и др. // *Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004: матер.конф / Новосибирск. – 2004. – С. 82.*
72. Shamsipur, M. Preconcentration of trace amounts of silver ion in aqueous samples on octadecyl silica membrane disks modified with hexathia–18–crown–6 and its determination by atomic absorption spectrometry / M. Shamsipur, M. Hossein, H. Mashhadizadeh // *J. Anal. Chem.* – 2000. – Vol. 367. – № 3. – P. 246–249.
73. Романов, С. Н. Ускоренная методика атомно-абсорбционного определения серебра в твердых углеродсодержащих объектах / С. Н. Романов, И. А. Шевчук // *Журн. анал. химии.* – 2006. – Т.61, №5. – С. 513 – 517.
74. Reza, G. M. Solid phase extraction of ultra–trace amounts of Ag⁺ by using octadecyl silica membrane disks modified with a new fulvalen derivative, англ./ G. M. Reza// *Anal. Sci.* – 2001. – Vol. 17. – № 11. – P. 1305 – 1308.
75. Kojima, I. Ion–pair extraction and «one–drop» flame atomic absorptiometric determination of silver in Sargasso, англ./ I. Kojima, M. Kataoka, M. Yamada, M. Yamaguchi. // *Anal. Sci.* – 2000. – Vol. 16. – № 10. – P. 1045 – 1048.
76. Manzoori, J. L. Selective cloud point extraction and preconcentration of trace amounts of silver as a dithizone complex prior to flame atomic absorption spectrometric determination, англ./ J. L. Manzoori, G. Karim–Nezhad // *Anal. chim. acta.* – 2003. – Vol. 484. – № 2. – P. 155 – 161.

77. Шаулина, Л. П. Использование сорбента с тиаамидной группой и диметилформамида при атомно-абсорбционном определении серебра / Л. П. Шаулина, И. П. Голентовская, Л. И. Анциферова, С. В. Амосова // Орган. реаг. в анал. химии. – 1999. – С. 257.

78. Актуганова, К. В. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение металлов платиновой группы, золота и серебра в медно-никелевых продуктах/ К. В. Актуганова, Ю. С. Дальнова, О. А. Ширяева, Ю. А. Карпов // Зав. лаб.: Диагност. матер. – 2004. – Т.70. – №12. – С. 13–17,71.

79. Morita, Y.. Применение атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовой печью для непосредственного определения следов серебра в виде диэтилдитиокарбаминатного комплекса серебра(1+), собранного на мембранном фильтре, кит./ Y. Morita, M. Honbo, A. Isozaki // Bunseki Kagaku. – 1998. – Vol. 47. – № 2. – P. 127–133.

80. Лосев, В. Н. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение серебра, золота, палладия и платины в меди, медных рудах и концентратах/ В. Н. Лосев, Н. В. Мазняк // Зав. лаб.: Диагност. матер. – 1999. – Т. 65. – № 6. – С. 14 – 17.

81. Даниленко, Н. В. Ионообменное извлечение золота и серебра из нецианидных растворов/ Н. В. Даниленко, С. Г. Кухто, Е. А. Плотникова, В. С. Климанцев, О. Н. Кононова, С. В. Качин, А. Г. Холмогоров // Проблемы теор. и эксп. химии. – 2003. – С. 288–289

82. Резник, Л. Б. Атомно-адсорбционное определение микроколичеств золота и серебра / Л. Б. Резник, Я. И. Гадомский, Л. Д. Соколова, Ф. А. Амирханова // Хим. и химич. технол. – 2002. – С. 13.

83. Rahman, M. A. Determination of silver in environmental samples by tungsten wire preconcentration method–electrothermal atomic absorption spectrometry / M. A. Rahman, S. Kaneco, A. Nurul, T. Suzuki, K. Ohta // Talanta. – 2004. – Vol. 62. – № 5. – P. 1047–1050.

84. Dadfarnia, S. Trace enrichment and determination of silver by immobilized DDTc microcolumn and flow injection atomic absorption spectrometry / S. Dadfarnia, A. M. Haji Shabani, M. Gohari // *Talanta*. – 2004. – Vol. 64. – № 3. – P. 682 – 687.

85. Yuan, Y. Определение следовых количеств серебра в геологических пробах методом пламенной ААС с проточно-инжекционным вводом при использовании проточного концентрирования методом экстракционной хроматографии, кит. / Y. Yuan, X. Guo // *Guangpu xue yu guangpu fenxi*. – 1998. – Т.18. – № 5. – С. 593–596.

86. Soylak, M. Sorbent extraction procedure for the preconcentration of gold, silver and palladium on an activated carbon column / M. Soylak, L. Elei, M. A Dogan // *Anal. Lett.* – 2000. – Vol. 33. – № 3. – P. 513–525.

87. Absalan, G. Optimizing the immobilized dithizone on surfactant-coated alumina as a new sorbent for determination of silver / G. Absalan, A. Goudi Aghaei // *Separ. and purif. technol.* – 2004. – Vol. 38. – № 2. – P. 209–214.

88. Булавская, Т. А., Сорбционно-спектроскопические аналитические системы для твердофазного определения серебра / Т. А. Булавская, О. Н. Кононова, С. В. Качин // *Проблемы теор. и эксп. химии*. – 2005. – С. 68 – 69.

89. Meng, D.-L. Определение серебра методом твердофазной экстракции и спектрофотометрии с применением реагента 5-(п-аминобензилидена)-роданин, кит. / D.-L. Meng, Y.-L. Yang, Q.-F. Hu, G.-Y. Yang, J.-Y. Yin // *Guangpu shiyanshi*. – 2003. – Vol. 20. – №5. – P. 690–693.

90. El-Mossalamy, E. H. Spectrophotometric studies of 4-(2-hydroxy-4-substituted-azobenzene)-2-methyl-quinolines as reagents for the determination of silver, англ./ E. H. El-Mossalamy, A. S. Amin // *Monatsh. chem.* – 1997. – Vol. 128. – № 1. – P. 23–28.

91. Zhang, X. Косвенное спектрофотометрическое определение серебра с помощью реакции вытеснения при применении диэтилдитиокарбамина меди, кит. / X. Zhang, B. Zuo, Y. Cao, X. Li // *Lihua jianyan. Huaxue fence* – 1995. – Vol. 31. – № 6. – P. 365.

92. Гао, Х. В. Спектрофотометрическое исследование комплексов меди и серебра с новым хромогенным лигандом о-метилбензолдиазоаминобензол -п-азобензолом / Х. В. Гао, П. Ф. Жанг // Журн. анал. химии. – 2000. – Т. 55.– С. 821–824.

93. Gandhe, S. 5-(2-methyl - 4- N-cyanoethyl – N - benzenesulphonyl aminobenzylidene) -rhodanine as a selective reagent for rapid spectrophotometric determination of copper, silver and nickel / S. Gandhe, A. Pradhan, M. Dave Gautam // Oriental J. Chem. – 1999. – Vol. 15. – № 1. – P. 189–190.

94. Pal, A. Spectrophotometric determination of silver through photochemical formation of silver sol using diphenylamine in aqueous triton X–100 medium/ Anjali Pal // Chem. anal. – 1998. – Vol. 43. – № 5. – P. 853–858.

95. Sulka, G. D. Kinetics based determination of trace amounts of silver at the excess of copper ions / G. D. Sulka and M. Jaskula // Anal. chim. acta. – 1999. – Vol. 394. – № 2-3. – P. 185 – 194.

96. Yuan, F. Спектрофотометрическое определение серебра в концентрате золота с помощью дифенилтиокарбазона, кит./ F. Yuan // Yantai daxue хуебао. Ziran kexue yu gongcheng.–1999. – Vol. 12. – № 3. – P. 181 – 184.

97. Shi, W-j. Изучение и спектрофотометрическое определение следовых количеств серебра в системе йодид – виктория голубой ВО, кит. / W.-j. Shi, F. Xu, Y. Yu // Guangpuхue yu guangpu fenxi. – 2005. – Vol. 25. – №5. – P. 765 – 767.

98. Zong-Qing, D. Определение следовых количеств Ag^{1+} в системе персульфат калия – метил фиолетовый – Ag^{1+} каталитическим спектрофотометрическим методом, кит. / D. Zong-Qing, S. Yong, L. Chuan-Yin // Guangpu shiyanshi. – 2004. – Vol. 21. – № 6. – P. 1093 – 1096.

99. Huang, X.-D. Каталитическое спектрофотометрическое определение следовых количеств серебра с использованием натрий додецил бензол сульфокислоты в качестве растворимого агента, кит. / X.-D. Huang, M.-Z. Chen, J.-W. Zhuang, H.-J. Hong // Guangpu shiyanshi. – 2003. – Vol.20. – № 5. – P. 757 – 760.

100. Ищенко, Н. Н. Флотационно-спектрофотометрическое определение серебра/ Н. Н. Ищенко, Л. И. Ганаго, И. Ф. Иванова // Журн. анал. химии. – 1997. – Т.52. – №8. – С. 848 – 849.

101. Hu, Q. Spectrophotometric determination of silver with 2-(2-quinolyazo)-5-diethylaminoaniline / Q. Hu, G. Yang, Z. Huang, J. Yin. // Talanta. – 2002. – Vol. 58. – № 3. – P. 467 – 473.

102. Wang, C.-X. Спектрофотометрическое определение микроколичеств одновалентного серебра с использованием реагента N - аллил-N' - (натрий-n-аминобензолсульфонат) тиомочевина, кит. / C.-X. Wang, Q. Gao, L. Jiang, X.-P. Xu, Q. Jin. // Guangpu shiyanshi. – 2002. – Vol. 19. – № 4. – P. 531–535.

103. Shi, X.-H. Определение следовых количеств одновалентного серебра с новым реагентом 5 - хлор - 2 - гидроксibenзолазороданин, кит. / X.-H. Shi, Z.-G. Chen, Y.-P. Yang // Guangpu shiyanshi. – 2002. – Vol. 19. – № 6. – P. 810–812.

104. Han, Q. Determination of ultratrace silver using surfactant as sensitizer by catalytic near field laser thermal lens spectrometry / Q. Han, H. T. Yan, Z. J. Qian // Chin. Chem. Lett. – 2002. – Vol.13. – № 12. – P. 1195 – 1198.

105. Ivanova, C. Spectrophotometric determination of silver with bromopyrogallol red and 1,10-phenantroline in the presence of gelatin / C. Ivanova and S. Popova // J. univ. chem. technol. and met. – 2002. – Vol. 37. – № 2. – P. 33 –38.

106. Пурреза, Н. Определение следов серебра с использованием каталитической реакции окисления фуксина пероксодисульфатом в присутствии 1,10-фенантролина./ Н. Пурреза, Х. Пархам, Ф. Хашеми // Журн. анал. химии.– 2003. – Т.58. – № 4. – С. 378–381.

107. Качин, С. В. Методы твердофазной спектроскопии в анализе воздуха рабочей зоны / С. В. Качин, Н. А. Козель, С. А. Сагалаков, О. П. Калякина, О. Н. Кононова // Вестн. КрасГУ: Серия естеств. науки. – 2003. – № 2. – С. 115 – 122.

108. Кортюм, Г. Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения/ Г. Кортюм, В. Браун, Г. Герцог // Ж. успехи физ. наук. – 1965. – Т. 85. – № 2. – С. 365 – 380.

109. Плаксин, Е. В. Определение рения(VII) в водных растворах методом спектроскопии диффузного отражения [Электронный ресурс] / Е. В. Плаксин, О. П. Калякина, С. В. Качин // Матер. конф. УрГУ.–1999.–Режим доступа: http://geg.chem.usu.ru/anal_thesis99.htm.

110. Иванов, В. М. Цветометрические характеристики тиоцианата железа(III) / В. М. Иванов, В. Н. Фигуровская, Т. Т. М. Чинь, Н. И. Ершова, Ю. А. Барбалат // Вестн. МГУ: Серия химич. – 2004. – Т.45. – № 5. – С. 309 – 315.

111. Дмитриенко, С. Г. Использование реакций диазотирования и азосочетания с участием пенополиуретана для определения нитрит – ионов с помощью спектроскопии диффузного отражения и цветометрических сканер-технологий/ С. Г. Дмитриенко, В. В. Апяри, О. А. Свиридова, С. А. Бадакова, Ю. А. Золотов // Вестн. МГУ: Серия химич. – 2004. – Т.45. – № 2. – С. 131 – 138.

112. Барбалат, Ю. А. Сорбция комплекса пирокатехинового фиолетового с молибденом(VI) на анионите АВ–17хВ/ Ю. А. Барбалат, В. М. Иванов, Т. В. Поленова, Н. В. Федорова // Вестн. МГУ: Серия химич. – 1998. –Т. 39. – № 3. – С. 121 –128.

113. Лосев, В. Н. Сорбционно - фотометрическое определение ртути с использованием силикагеля, химически модифицированного дипропилдисульфидными группами, и тиокетона Михлера. [Электронный ресурс] / В. Н. Лосев, Е. В. Буйко, Н. В. Мазняк// Матер. Конф. ТПУ. – Томск. – 2007. – Режим доступа: www.lib.tpu. u/fulltext/a/2007/43.pdf.

114. Даниленко, Н. В. Сорбционно аналитические системы для определения золота методом спектроскопии диффузного отражения/ Н. В. Даниленко, С. Г. Кухто, Е. А. Плотникова, О. Н. , Качин С. В., А. Г. Холмогоров // Вест. КрасГУ: Серия естеств. науки. – 2003.– № 2. – С. 123 – 126.

115. Иванов, В. М. Спектроскопия диффузного отражения иммобилизованных на силикагеле комплексов никеля с диметилглиоксимом и бензилдиоксимом / В. М. Иванов, Н. И. Ершова // Вестн. МГУ Серия химич. – 1999. – Т. 40. – № 2. – С. 22 – 26.

116. Кузьмина, Е. В. Сорбционно - фотометрическое определение 1-нафтиламина с использованием пенополиуретана и тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония/ Е. В. Кузьмина, Л. Н. Хатунцева, В. В. Апяри, С. Г. Дмитриенко // Вестн. МГУ: Серия химич. – 2007.– Т. 48. – № 2. – С. 101 – 105.

117. Гаджиева, Н. Н. Исследование радиационных дефектов в оксиде алюминия по спектрам диффузного отражения / Н. Н. Гаджиева // Межд. конф. : Тез. докл. / Баку (Азербайджан). – 2005. – С. 201 – 204.

118. Ershova, N. I. Application of chromaticity characteristics for direct determination of trace aluminum with Eriochrome cyanine R by diffuse reflection spectroscopy/ N. I. Ershova and V. M. Ivanov // Anal. chim. acta. – 2000. – Vol. 408 – № 1-2. – P. 145–151.

119. Ershova, N. I. Diffuse reflection spectroscopy sorbates with immobilized heterocyclic azo compounds / N. I. Ershova and V. M. Ivanov // Anal. chim. acta. – 1998. – Vol. 364 – № 1-3. – P. 235–241.

120. Frei, R. W. Trace metal analysis by combined thin – layer chromatography and reflectance spectroscopy/ R. W. Frei and D. E. Ryan // Anal. chim. acta. – 1967. – Vol. 37. – P. 187–199.

121. Roland, W. The factors affecting the reflectance spectra of some dyes adsorbed on alumina/ W. Roland, F. Zeitlin and H. Zeitlin // Anal. chim. acta. – 1965. – Vol. 32. – P. 32–39.

122. Reisfeld, R. The use of reflectance spectrometry for the determination of microquantities of mercury/ R. Reisfeld, E. Greenberg, W. J. Levene // Anal. chim. acta. – 1975. – Vol. 74. – P. 253 – 259.

123. Сазонов, Ю. Г. Перспективы метода спектроскопии в ближней инфракрасной области для анализа сельскохозяйственных объектов / Ю. Г. Сазонов и др. // Конф. посвящ. 30-летию ЦИНАО: Сб. тр. / Москва. – 1999. – С. 181 – 185.

124. Бульбак, Т. А. ИК-спектроскопия диффузного отражения – обоснование корректности методики / Т. А. Бульбак, Э. В. Сокол, И. Г. Данилова // Вестн. ОГГГН РАН. – 2000. – Т. 12. – № 2. – С. 112–114.

125. Шаевич, А. Б. Стандартные образцы для аналитических целей / А. Б. Шаевич – М. : Химия, 1987. – 184 с.

126. Брыкина, Г. Д. Твердофазная спектрофотометрия / Г. Д. Брыкина, Л. С. Крысина, В. М. Иванов // Журн. аналит. химии. – 1988. – Т.43. – № 9. – С. 1547–1559.

127. Трофимов, Ю. М. Экстракция двухвалентной меди из хлоридных растворов трибутилфосфата / Ю. М. Трофимов, Е. А. Белоусов // Журн. неорганической химии. – 1969. – Т. 14. – № 12. – С. 3362 – 3368.

128. Тосмаганбетова, К. С. Определение серебра (I) в твердых экстрактах методом твердофазной спектроскопии / К.С. Тосмаганбетова и др. // Химия и химическая технология: матер. конф. / Томск (Россия). – 2011. – С. 611 – 614.

129. Тосмаганбетова, К. С. Экстракционно - твердофазно - спектроскопическое определение серебра(I) в стандартных образцах полиметаллической руды / К. С. Тосмаганбетова и др. // Валихановские чтения–15: матер. конф. / Кокшетау (Казахстан). – 2011. – С.123 – 1263.

130. Тосмаганбетова, К. С. Метод твердофазной спектроскопии определения серебра (I)/ К. С.Тосмаганбетова, С. С. Досмагамбетова, А. К. Ташенов // Вест. КазНТУ им.К. И. Сатпаева. – 2010. – № 6. – С. 196–200.

131. Тосмаганбетова, К. С. Определение серебра(I) в твердых экстрактах спектроскопией диффузного отражения / К. С.Тосмаганбетова и др. // Наука и образование - 2009: Тр. VI межд. конф. молод.уч. / Астана (Казахстан). – 2009. – С. 42 – 47.

132. Тосмаганбетова, К. С. Влияние сопутствующих элементов на спектроскопическое определение серебра тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты / К. С. Тосмаганбетова, С. С. Досмагамбетова, А. К.

Ташенов // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320, № 3. – С. 70 – 72.

133. Трофимов, Ю. М. Экстракция двухвалентной меди из хлоридных растворов трибутилфосфата/ Ю. М. Трофимов, Е. А. Белоусов // Журн. неорганической химии. – 1969. – Т. 14. – № 12. – С. 3362 – 3368.

134. Grzegorzoiка, E. Chodowujine vanadie ukladow kwasu palmitynowego z jonami miedzi, cunki i olovin / E. Grzegorzoiка // Chim. anal. – 1979. – Vol. 24. – № 6. – P. 1019 – 1030.

135. Зебрева, А. И. Экстракционное концентрирование и рентгенофлуоресцентное определение меди, цинка кадмия и свинца в сточных и природных водах/ А. И. Зебрева, Я. Е. Курилович, Ф. И. Лобанов, Н. Н. Андреева // Журн. аналит. химии. – 1992. – Т. 41. – № 4. – С. 629–635.

136. Roland, W. The factors affecting the reflectance spectra of some dyes adsorbed on alumina / W. Roland, F. Zeitlin and H. Zeitlin // Anal. chim. acta. – 1965. – Vol. 32. – P. 32 – 39.

137. Смит, А. Прикладная ИК - спектроскопия: учебное пособие / Смит А. – М. : Мир, 1982. – 327 с.

138. Ташенов, А. К. Координационные соединения неорганических кислот с гидразидами и биуретом: дисс. Координационные соединения неорганических кислот с гидразидами и биуретом докт.хим.наук: 02.00.01 / Ташенов Ауэзхан Карипханович. – Алматы, 1994. – 312 с.

139. Дудинов, А. А. Общая органическая химия: учебное пособие / А. А. Дудинов. пер. с англ – М. : 1983.– Т. 5.– 661с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1



КОМИТЕТ
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
МИНИСТЕРСТВА ИНДУСТРИИ И ТОРГОВЛИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
(ГОССТАНДАРТ)

СЕРТИФИКАТ

об утверждении типа государственного стандартного образца

№ 135

Выдан «01» августа 2008 г.

Действителен до «01» августа 2013 г.

Настоящий сертификат удостоверяет, что на основании решения
НТК по метрологии Госстандарта (протокол № 539 от 01.08.08 г.)
наименование органа, принимающего решение
ГСО состава руды колчеданно-полиметаллической
утвержден тип _____
наименование стандартного образца

разработанный _____
ТОО «Центргеоланалит», г. Караганда, Республики Казахстан
наименование организации-разработчика

который зарегистрирован в Реестре государственной системы обеспечения
единства измерений (раздел 3 “Утвержденные типы стандартных образцов
состава и свойств веществ и материалов”) с регистрационным номером
KZ.03.01.00004-2003 и допущен к применению в Республике Казахстан.

Описание типа ГСО приведено в приложении и является неотъемлемой
частью настоящего сертификата.

Заместитель Председателя

М.П.



(Handwritten signature)

Т. Момышев

000127



ПРИЛОЖЕНИЕ 2



КОМИТЕТ
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
МИНИСТЕРСТВА ИНДУСТРИИ И ТОРГОВЛИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
(ГОССТАНДАРТ)

СЕРТИФИКАТ

об утверждении типа государственного стандартного образца

№ 137

Выдан «01» августа 2008 г.

Действителен до «01» августа 2013 г.

Настоящий сертификат удостоверяет, что на основании решения
НТК по метрологии Госстандарта (протокол № 539 от 01.08.08 г.)
наименование органа, принимающего решение
ГСО состава руды колчеданно-барит-полиметаллической
утвержден тип _____
наименование стандартного образца

разработанный _____
ТОО «Центргеоланалит», г. Караганда, Республики Казахстан
наименование организации-разработчика

который зарегистрирован в Реестре государственной системы обеспечения
единства измерений (раздел 3 “Утвержденные типы стандартных образцов
состава и свойств веществ и материалов”) с регистрационным номером
KZ.03.01.00006-2003 и допущен к применению в Республике Казахстан.

Описание типа ГСО приведено в приложении и является неотъемлемой
частью настоящего сертификата.

Заместитель Председателя

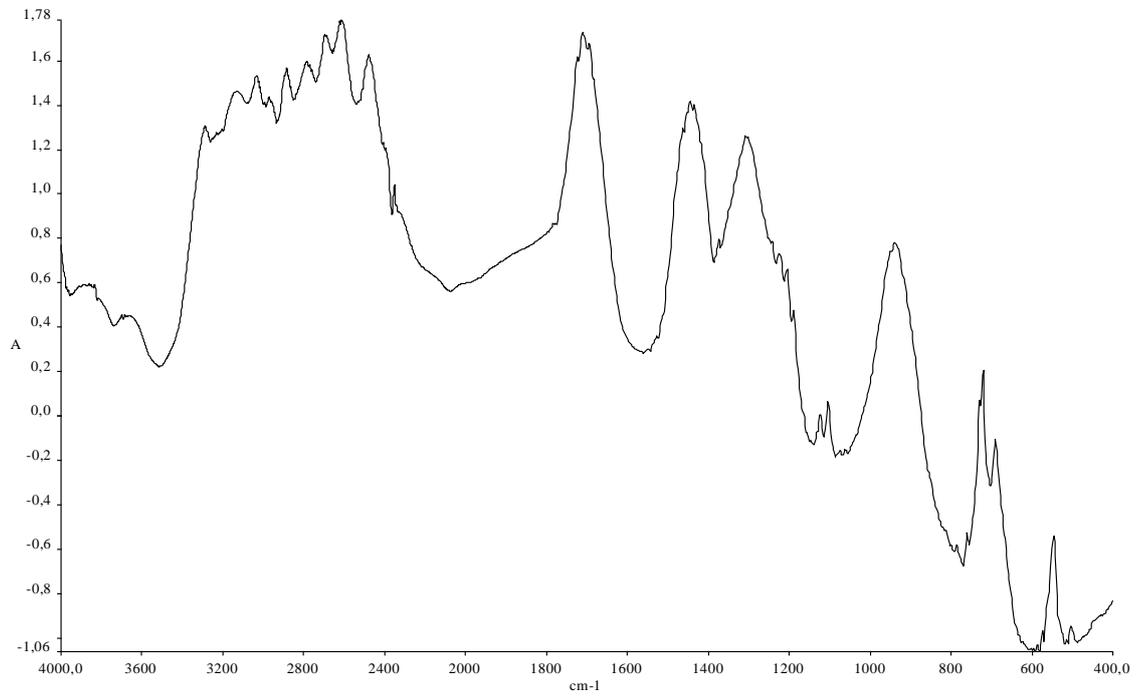
М.П.

Т. Момышев

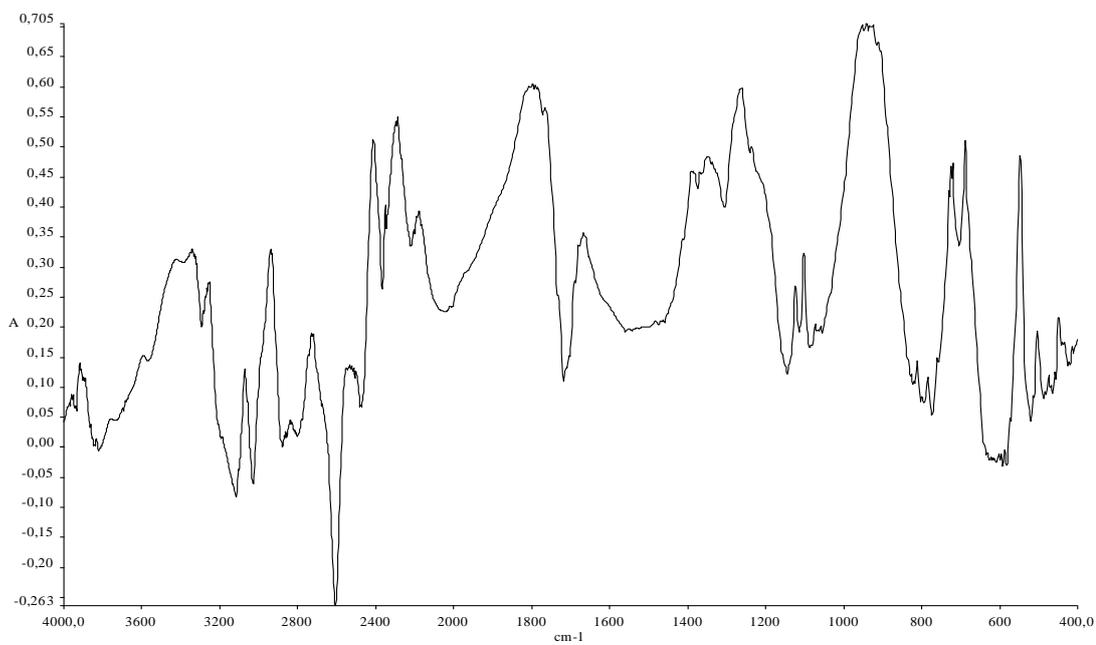


000129

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

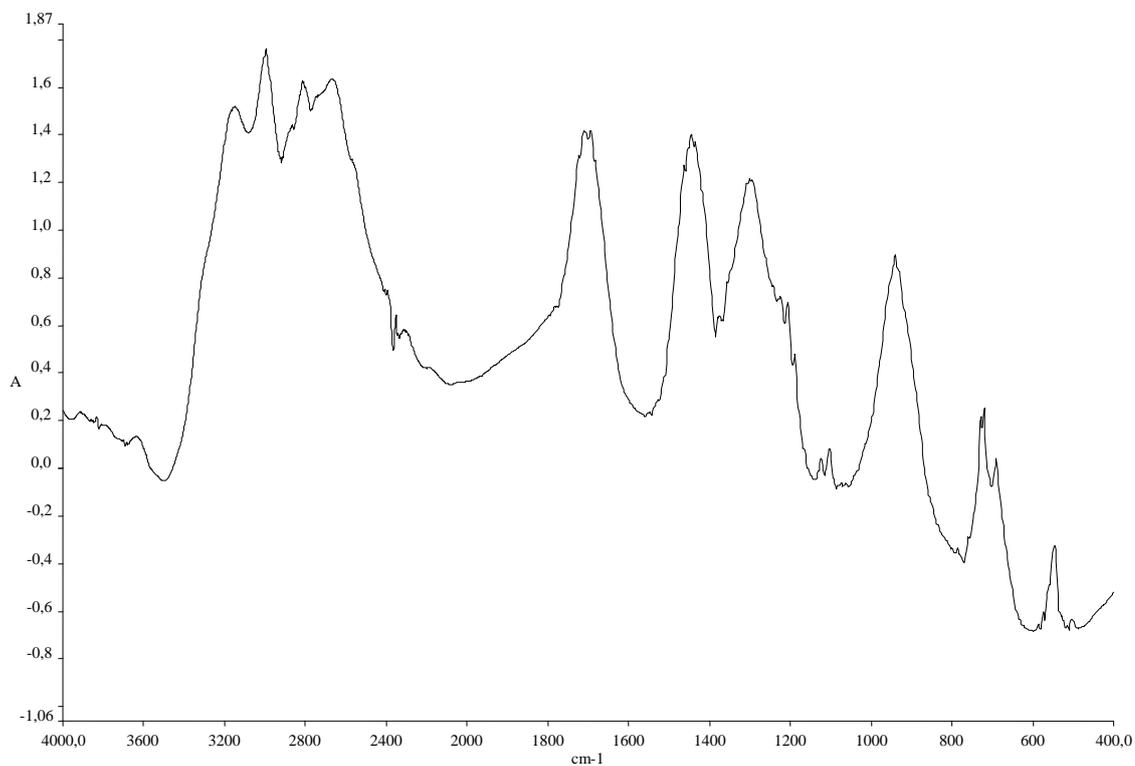


ИК–спектр стеариновой кислоты

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

ИК–спектр соединения ионов серебра(I) в системе водный раствор– расплав тиосемикарбазида в стеариновой кислоте.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5



ИК–спектр соединения ионов серебра(I) в системе водный раствор– расплав гидрохлорида семикарбазида в стеариновой кислоте.

ПРИЛОЖЕНИЕ 6



АКТ ВНЕДРЕНИЯ (ИСПОЛЬЗОВАНИЯ)
 результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс

Мы, нижеподписавшиеся, заведующий кафедрой химии Ташенов А.К., заместитель декана по научной работе Факультета естественных наук Р.З.Сафаров составили настоящий акт внедрения результатов НИР, выполненной по теме научно-исследовательской работы старшего преподавателя Тосмаганбетовой К.С. Экстракция серебра(I) (тио), семикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты и разработка твердофазно-спектроскопического метода определения в полиметаллических рудах» в учебный процесс.

Исследования по указанной выше теме обуславливают необходимость поиска высокоселективных, чувствительных органических реагентов для экстракционного выделения ионов серебра и отделения сопутствующих элементов. На основе систематических исследований установлены закономерности экстракции и комплексообразования серебра(I) расплавом стеариновой кислоты, расплавом смеси тиосемикарбазида и стеариновой кислоты, расплавом смеси гидрохлорида семикарбазида и стеариновой кислоты и найдены оптимальные условия количественной экстракции серебра(I) и его отделения от сопутствующих элементов, предложены вероятные схемы экстракционных равновесий в указанных системах. Разработан способ приготовления образцов сравнения для определения серебра(I) методом твердофазной спектроскопии и на этой основе разработан метод экстракционно-твердофазно-спектроскопического определения серебра(I).

Разработанный метод послужил основой для проведения научных исследований в рамках дипломной работы дипломника кафедры химии (научный руководитель Тосмаганбетова К.С.) Әсембай Айдар по теме «Алюминий(III) ионьдарын алюминий мен парафин қоспасының балқымасымен анықтау әдісі». Показана возможность экстракционного отделения ионов алюминия от ионов серебра путем экстракции алюминием в расплаве парафина. На основе полученных результатов разработан способ приготовления образцов сравнения для контроля содержания ионов алюминия(III) в экстрактах серебра методом твердофазной спектроскопии.

Заведующий кафедрой химии, профессор

Заместитель декана по научной работе
 Факультета естественных наук

 А.К. Ташенов
 Р.З. Сафаров