

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Ужгородський державний університет

На правах рукопису

КОРМОШ Жолт Олександрович

УДК 542.61:543.70:546.714:546.78

**УТВОРЕННЯ, ЕКСТРАКЦІЯ ТА АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ
ІОННИХ АСОЦІАТИВ ВОЛЬФРАМУ (VI) ТА РЕНІЮ (VII) З
ЦІАНІНОВИМИ БАРВНИКАМИ**

02.00.02 –аналітична хімія

**Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук**

**Науковий керівник:
доктор хімічних наук,
доцент Базель Я.Р.**

УЖГОРОД - 2000

ЗМІСТ	стор.
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. Огляд літератури	10
1.1. Деякі питання теорії утворення та екстракції іонних асоціатів за участю основних барвників	10
1.2. Фотометричні методи визначення Вольфраму	20
1.2.1. Фотометричні методи визначення Вольфраму з використанням неорганічних реагентів	20
1.2.2. Фотометричні методи визначення Вольфраму за допомогою органічних реагентів	21
1.3. Фотометричні методи визначення Ренію	26
1.3.1. Фотометричні методи визначення Ренію з використанням неорганічних реагентів	27
1.3.2. Фотометричні та екстракційно-фотометричні методи визначення Ренію з органічними реагентами	27
Висновки до розділу 1	38
РОЗДІЛ 2. Методика і техніка експерименту	39
2.1. Приготування вихідних розчинів та реактивів	39
2.2. Методика експерименту та використана апаратура	45
2.3. Одержання та ідентифікація барвників	46
Висновки до розділу 2	50
РОЗДІЛ 3. Стан досліджених барвників у водних розчинах	51
3.1. Квантовохімічне вивчення розподілу заряду у молекулах ціанінових барвників	51
3.2. ПМР-спектри	56
3.3. Спектрофотометричні та протолітичні властивості ціанінових барвників у водних розчинах	57
Висновки до розділу 3	65
РОЗДІЛ 4. Реакція взаємодії ренію (VII) та вольфраму (VI) з ціаніновими барвниками у водній фазі	67

4.1. Умови осадження та фотометричного визначення ренію (VII) ціаніновими барвниками	67
4.2. Умови осадження та фотометричного визначення вольфраму (VI) ціаніновими барвниками	77
4.3. Утворення ІА W(VI) з ціаніновими барвниками в присутності поверхнево-активних речовин	83
Висновки до розділу 4	91
РОЗДІЛ 5. Особливості екстракції іонних асоціатів вольфраму (VI) та ренію(VII) з ціаніновими барвниками	92
5.1. Екстракція з водного середовища	92
5.2. Екстракція з водно-органічного середовища	111
Висновки до розділу 5	121
РОЗДІЛ 6. Аналітичне застосування досліджених систем	123
6.1. Хіміко-аналітичні характеристики іонних асоціатів ренію (VII) та вольфраму (VI) з ціаніновими барвниками	123
6.2. Метрологічні характеристики розроблених методів	132
6.3. Розроблені методики фотометричного визначення Ренію та Вольфраму за допомогою ціанінових барвників	133
6.3.1. Реній	133
6.3.1.1. Визначення ренію у штучних сумішах	133
6.3.1.2. Екстракційно-фотометричне визначення Ренію в сегнетоелектриках системи Pb-Sb-O, легованих Ренієм	134
6.3.2. Вольфрам	135
6.3.2.1. Екстракційно-фотометричне визначення Вольфраму в сегнетоелектриках системи Pb-Sb-O, легованих Вольфрамом	135
6.3.2.2. Екстракційно-фотометричне визначення вольфраму (VI) у модельних сумішах стічних вод	136
Висновки до розділу 6	138
ВИСНОВКИ	139
ЛІТЕРАТУРА	141

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ТЕРМІНІВ

- A – оптична густина розчину світлопоглинуючої речовини
- A_x – оптична густина розчину порівняння (“холостий розчин”)
- AP – активний розчинник
- C – загальна концентрація речовини, моль/л
- [C] - рівноважна концентрація речовини, моль/л
- $c_{\text{мін.}}$ – межа визначення
- D – коефіцієнт розподілу речовини між водною та органічною фазами
- ДАР – донорно-активний розчинник
- ϵ - молярний коефіцієнт світлопоглинання
- IA – іонний асоціат
- IP – інертний розчинник
- K_r – константа гідролізу
- $K_{\text{ех.}}$ – константа екстракції
- $K_{\text{пр.}}$ – константа протонування
- L_{IA} - добуток розчинності IA
- ПАР – поверхнево-активна речовина
- n – кількість дослідів
- ОБ – основний барвник
- ОР – органічний розчинник
- l – товщина шару кювети
- ЦБ – ціаніновий барвник
- R^+ - однозарядний катіон основного барвника
- S – молекула розчинника
- S_r – відносне стандартне відхилення
- t – час
- V – об’єм
- σ - об’ємна частка розчинника
- ω - масова частка, %

ВСТУП

В останні роки інтерес до Вольфраму та Ренію, їх сплавів та сполук значно виріс в зв'язку з унікальними фізичними та хімічними властивостями, які дозволяють створювати матеріали, що відповідають високим вимогам різних областей нової техніки. Вони широко використовуються як каталізatori у хімічній та нафтохімічній промисловості, в електровакуумній техніці, як конструктивні матеріали в електротехніці, для виготовлення жаростійких, тугоплавких та твердих сплавів, в атомній енергетиці. В зв'язку з широким використанням вони можуть стати і потенційними забруднювачами об'єктів довкілля.

Вирішенню проблем, які пов'язані з визначенням слідових кількостей Вольфраму та Ренію, сприяє розробка нових та вдосконалення відомих методів аналітичного контролю, які б відповідали сучасним вимогам.

Актуальність теми. Фотометричні методи з використанням органічних реагентів, як і раніше, широко використовуються і вдосконалюються. Вони відповідають вимогам щодо простоти, дешевизни, експресності, чутливості та селективності визначення. Запровадження у фотометричному аналізі основних барвників дозволило розробити ефективні методи визначення багатьох елементів. В аналітичній практиці здебільшого використовуються трифенілметанові, родамінові та акридинові барвники. Однак, ряд недоліків, а саме: вузькі межі кислотності існування реакційноздатної форми, сильне вилучення їх простих солей, низька стійкість до дії світла обмежують область їх застосування.

В останній час інтенсивно досліджуються основні барвники нового класу – ціанінові барвники (ЦБ), які практично не досліджувались в плані аналітичних реагентів на Вольфрам і Реній. Тому, на наш погляд, перспективним і актуальним є пошук та дослідження нових ціанінових барвників як реагентів для фотометричного та екстракційно-фотометричного визначення Вольфраму та Ренію.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконана згідно основного наукового напрямку кафедри аналітичної хімії Ужгородського держуніверситету і зв'язана з планами важливіших фундаментальних досліджень, що координуються Міносвіти України “Вивчення нових органічних реагентів, їх реакцій з неорганічними іонами і розробка нових високочутливих і селективних методів визначення домішок у високочистих матеріалах і об'єктах оточуючого середовища” (1991-1993 рр., № держ. реєстрації 01.9.0024659), “Розробка спектрофотометричних методів визначення мікрокількостей неорганічних і органічних речовин в об'єктах навколишнього середовища і високочистих матеріалах з використанням основних барвників” (1994 – 1996 рр., № держ. реєстрації 0194U038521), “Розробка наукових основ створення електрохімічних та оптичних сенсорів на основі іонних асоціатів елементів з основними барвниками” (1997 – 1999 рр., № держ. реєстрації 0198U003130).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є встановлення умов утворення, осадження та екстракції іонних асоціатів (ІА) Вольфраму та Ренію з новими ціаніновими барвниками та розробка нових фотометричних та екстракційно-фотометричних методик їх визначення.

Для реалізації поставленої мети необхідно було провести такі наукові та прикладні дослідження:

- ◆ синтезувати та вивчити властивості ряду ціанінових барвників;
- ◆ оптимізувати умови утворення ІА ренію (VII) та вольфраму (VI) у водній фазі;
- ◆ дослідити екстракційні властивості ІА ренію (VII) та вольфраму (VI);
- ◆ визначити хіміко-аналітичні характеристики ІА у досліджуваних системах;
- ◆ розробити нові методи фотометричного визначення Re та W, визначити їх метрологічні характеристики.

Об'єктом дослідження є іонні асоціати вольфраму (VI) та ренію (VII) з ціаніновими барвниками в гомогенних та гетерогенних системах, а також самі ціанінові барвники (ЦБ).

Предметом дослідження є ціанінові барвники, похідні 1,3,3-триметил-3Н-індолію, їх іонні асоціати з вольфрамом (VI) та ренієм (VII) у гомогенних, диспергованих та екстракційних системах.

Методи дослідження. Препаративним органічним синтезом одержані нові ціанінові барвники; їх індивідуальність, чистоту та хіміко-аналітичні характеристики встановлено методами хроматографії, ЯМР- та електронної (видимий та УФ-діапазон) спектроскопії. Квантово-хімічними методами АМ1 та РМ3 розрахований розподіл заряду в катіонах ЦБ. Методами розчинності, екстракції, спектрофотометрії та ІЧ-спектроскопії доказано утворення ІА вольфраму (VI) та ренію (VII) з ЦБ та визначені їх хіміко-аналітичні характеристики.

Наукова новизна одержаних результатів. В результаті проведених нами досліджень по темі дисертації:

- вперше синтезовано ряд нових ціанінових барвників з високим молярним коефіцієнтом світлопоглинання, досліджено їх реакційну здатність до аніонів ренію (VII) та вольфраму (VI). Визначено основні спектрофотометричні та протолітичні характеристики ціанінових барвників, квантово-хімічним методом РМ3 та АМ1 розраховано їх електронну будову. Знайдено кореляційні залежності між електронною будовою ЦБ та властивостями;
- вивчено нові кольорові твердофазні реакції оксианіонів ренію (VII) та вольфраму (VI) з ЦБ у водній фазі. Показано, що утворені ІА є перспективними аналітичними формами для безекстракційного фотометричного визначення мікрокількостей вольфраму та ренію;
- вперше показана можливість екстракції та фотометричного визначення оксианіонів вольфраму (VI) основними барвниками;

- виявлено ефект пригнічення екстракції ІА ренію (VII) з ЦБ при введенні донорно-активних органічних розчинників, що змішуються з водою.

Практичне значення одержаних результатів полягає у використанні досліджених систем для розробки нових фотометричних та екстракційно-фотометричних методів визначення Вольфраму та Ренію у сплавах, напівпровідникових та надпровідних матеріалах та об'єктах навколишнього середовища. Показана можливість екстракційного розділення елементів з близькими хімічними властивостями (Re, W, Mo). Новизна, оригінальність та практична цінність розроблених методів підтверджені патентом України на винахід, а також актами про впровадження в науково-дослідних лабораторіях та учбовому процесі.

Особистий внесок здобувача полягає у сплануванні та реалізації експериментальних досліджень, одержанні та узагальненні результатів. Обговорення результатів проведено спільно з науковим керівником, д.х.н. Базель Я.Р.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дослідження доповідались та обговорювались на наступних наукових з'їздах, конгресах, конференціях та семінарах: III Всеросійській науковій конференції "Проблеми теоретичної і експериментальної хімії (Єкатеринбург, 1993), IX та X Конференціях по екстракції (Москва, 1991; Уфа, 1994), I Угорсько-Українській екологічній конференції Карпатського Єврорегіону "CERECO'94" (Ужгород, 1994), Всеукраїнських конференціях з аналітичної хімії (Київ, 1995; Ужгород, 1998; Харків, 2000), Міжнародному екологічному конгресі (Воронєж, 1996), Українській конференції з неорганічної хімії (Київ, 1996), Європейській конференції з аналітичної хімії Euroanalysis IX (Болоня, 1996), Міжнародному регіональному семінарі "Охорона довкілля: сучасні дослідження в екології і мікробіології"(Ужгород, 1997), Міжнародній конференції з аналітичної хімії (Москва, 1997), III Всеросійській конференції "Екоаналітика-98"

(Краснодар, 1998), XVI Менделєєвському з'їзді з загальної та прикладної хімії (Санкт-Петербург, 1998), Науковій конференції “Елементарні процеси в атомарних системах” (ЕПАС'98) (Ужгород, 1998), IX Науково-технічній конференції “Хімія, фізика і технологія халькогенідів та халькогалогенідів” (Ужгород, 1998), VII Всеросійській конференції “Органічні реагенти в аналітичній хімії” (Саратов, 1999), 8-Засіданні Саболч-Сотмар-Берег регіонального відділення Угорської Академії Наук (Ніредьгаза, 1999), підсумкових наукових конференціях професорсько-викладацького складу Ужгородського університету (Ужгород, 1993-2000).

Публікації. Дисертація написана на основі матеріалів, що опубліковані в 12 статтях, 1 патенті України та 20 тезах доповідей.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Деякі питання теорії утворення та екстракції іонних асоціатів за участю основних барвників

Вивчення процесів комплексоутворення в екстракційних системах особливо важливе для вирішення проблеми селективності – головної проблеми в цій області аналітичної хімії.

Добре відомі загальні вимоги, яким мають відповідати комплексні сполуки, здатні екстрагуватися. Якщо комплекс заряджений, то в системі повинні бути присутні підходячі крупні і гідрофобні протиіони з якими комплекс може утворювати іонні асоціати. На відміну від своїх складових такі сполуки є електронейтральними, а, значить, добре екстрагуються. Причому, однозарядні комплекси екстрагуються краще, ніж дво- і тим більше тризарядні. Сполука, що екстрагується, повинна краще розчинятися у органічному розчиннику, ніж у воді, тобто енергія гідратація повинна компенсуватися енергією сольватації. Цьому сприяють відсутність гідрофільних груп та координаційної води в молекулі сполуки, що вилучається. За інших рівних умов важливо, щоб розмір молекул комплексу був достатньо великим, бо екстракція в загальному покращується з ростом розміру молекули (більше руйнується структура води). Крім того, комплекси повинні бути достатньо стійкими, та як здебільшого, ступінь екстракції збільшується із збільшенням стійкості комплексів. Важливу роль відіграє сприятлива зміна ентропії екстракції [1].

Іонні асоціати (в західній літературі більш поширений термін “іонні пари”) – це сполуки, склад яких можна виразити загальними формулами: $[MeR_n]R'_m$, $(AH)_m[MeR_n]$ або $[MeA_m]MeR_n$, де Me – іон металу, A – органічна основа, R – електровід’ємний ліганд. Іонні асоціати – це

неповністю дисоційовані солі. Однак, їх не можна віднести ні до простих солей, ні до комплексних. Їхні властивості залежать як від характеру складових (від центрального іону, природи лігандів, протиіону), так і від середовища, що їх оточує (природа розчинника, іонна сила розчину) [2].

Однією з основних ознак ІА є те, що вони незаряджені.

Утворення незарядженої сполуки Б'єррум розглядав як результат з'єднання протилежно заряджених частинок у пари і вважав, що основним фактором, який визначає взаємодію по схемі



$$K_{\text{утв.}} = \frac{[\text{Kt}^+ \text{An}^-]}{[\text{Kt}^+][\text{An}^-]} \quad (1.2)$$

є електростатична взаємодія. Константа утворення іонної пари $K_{\text{утв.}}$ залежить від діелектричної проникності (ϵ) розчинника, температури та розмірів іонів [3]:

$$K_{\text{утв.}} = \frac{4\pi N e^2 |q_{\text{Kt}} \cdot q_{\text{An}}|}{1000 \epsilon k T} Q(\mathbf{b}) \quad (1.3)$$

де N – число Авоґрадро; q_{Kt} , q_{An} – заряди іонів, які входять до складу ІА; e – заряд електрона, ϵ – діелектрична проникність розчинника; k – константа Больцмана; T – абсолютна температура; $Q(\mathbf{b})$ – функція, яка може бути розрахована.

Якщо відстань між іонами в іонній парі позначити через a , то для розрахунку константи іонної асоціації одержимо вираз [4, 5]:

$$K_{\text{IA}} = \frac{4\pi N a^3}{3000} \exp\left(\frac{-z_1 z_2 e^2}{\epsilon k T a} + \frac{E_s}{k T}\right) \quad (1.4)$$

(E_s включає енергію диполь-дипольної взаємодії).

Як видно із рівнянь 1.3 та 1.4, із зменшенням діелектричної проникності константа утворення ІА зростає. Тобто, слід очікувати, що в розчинниках з малим значенням діелектричної проникності, $K_{\text{утв.}}$ ІА (K_{IA})

повинна б мати максимальне значення (за умови, що інші фактори впливають в незначній мірі). Але на практиці це не завжди так. Тому надалі лишається актуальним питання створення моделі, яка більш повно описала би ці процеси. Проблема полягає в тому, що кожен тип ІА має свою специфіку будови та властивостей, яка залежить від самих складових.

Очевидно, щоб описати або прогнозувати поведінку ІА, необхідно дослідити або, якщо це можливо, виявити певні закономірності поведінки останніх в межах одного ряду.

У фотометричному, екстракційно-фотометричному, екстракційно-флуориметричному методах аналізу вагому роль відіграють ІА, до складу яких входять основні барвники (ОБ) [6].

У 1927 році Еґріве описав зміну кольору та випадання осаду ксантенових барвників в присутності хлоридних розчинів стибію (V), меркурію (II), талію (III) та бісмуту (III). Він вважав, що елементи, які знаходяться у вищих ступенях окислення, окислюють відповідні барвники. Тільки значно пізніше Кузнєцов [7] показав, що сполуки стибію(V) з родаміном Б екстрагуються бенzenом, а надлишок самого барвника залишається у водній фазі. На основі цієї реакції був запропонований екстракційно-фотометричний метод визначення стибію за допомогою родаміну Б. Ці “піонерські” роботи дали поштовх інтенсивному розвитку оптичних (фотометричних, флуориметричних) та гібридних (екстракційно-фотометричних та екстракційно-флуориметричних) методів за участю основних катіонних барвників, який продовжується і в наш час.

Із появою певного експериментального матеріалу по екстракції та екстракційно-фотометричних методах визначення 16 елементів з участю основних барвників трифенілметанового та ксантенового рядів, Блюм із співробітниками вперше спробував систематизувати їх [6]. В наш час такі методи розроблені для більшості елементів періодичної системи, а також для деяких органічних речовин [2, 8 - 17]. 891011121314151617 Але, незважаючи на це,

залишається відкритим цілий ряд питань що до теорії комплексоутворення та екстракції ІА з основними барвниками.

Великий вклад у розвиток аналітичних методів з участю ІА з ОБ внесли роботи Бабко, Алімаріна, Бусєва, Золотова, Пилипенко, Тараян, Живописцева, Полуєктова, Кіша та ін.

Проте і на даний час нема єдиної теорії, яка описувала б усі типи ІА з основними барвниками. Практично не з'ясовані питання, що стосуються реакційної здатності барвника в залежності від його природи. Відомі по цьому питанні літературні дані [18 - 20], в основному стосуються вивчення впливу деяких замісників в окремих представниках трифенілметанових, родамінових, тіазінових, азінових, оксазінових, ціанінових, антипіринових та ще деяких барвників інших класів. Не достатньо вивчені і інші аспекти теорії екстракції ІА. Поки що не має підстав розраховувати на можливість хоча б наближеного кількісного опису рівноваг без відповідної постановки експерименту, як це має місце при екстракції амінами [21, 22] та фосфорорганічними розчинниками [23].

Екстракція іонних асоціатів залежить як від природи катіону барвника, так і від природи аніонного комплексу. В.І.Кузнецов розглядав екстракцію ІА з точки зору гідрофільності катіону та аніону, і рекомендував використовувати положення про відносну густину заряду іона [24]. Для такої характеристики він запропонував розрахувати умовний питомий заряд – відношення величини заряду комплексного іона до числа атомів, що входять до складу. Екстракційна здатність іонів зростає із зменшенням питомого заряду. Для аніонів AuCl_4^- , SbCl_6^- , TlBr_4^- , GaCl_4^- питомий заряд рівний 0,14 - 0,2 і вони добре екстрагуються з основними барвниками. Двозарядні аніони, як CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PtCl_6^{2-} характеризуються більшим питомим зарядом 0,28 - 0,40, і вони практично не екстрагуються з барвниками. Згідно з такою оцінкою, повинні добре екстрагуватися такі аніони, як HSO_4^- , H_2PO_4^- , що на практиці не спостерігається.

Факт погіршення екстракції аніонів із зростанням заряду підтвердив К.Б.Яцимірський. Він встановив залежність між теплотою екстракції, зміною ентальпії процесу, зарядом та радіусом іонів. Максимальне вилучення ІА спостерігається при мінімальних зарядах іонів та при певній відповідності між радіусами катіона та аніона. Крім цього, на екстракцію впливає наявність гідрофобних груп в іонах [25].

Форма аніонного комплексу, який входить до складу ІА, суттєво впливає на екстракцію. При заміні в ацидокомплексі BF_4^- одного іону фтору на іон гідроксилу здатність до утворення ІА з основними барвниками різко зменшується. Хоча майже не змінюються такі параметри аніону, як розташування в просторі, розмір та величина ефективного заряду [8].

В той же час при екстракції ІА стибію [26] із середовищ з різним вмістом соляної кислоти в органічну фазу переходять сполуки із співвідношенням $\text{Sb}:\text{Cl}$ рівним 1:4 (6 н. HCl), 1:3 (3 н. HCl), 1:2 (1 н. HCl) та 1:1 (0,3 н. HCl). Тобто, екстрагуються ІА, до складу яких входять гідролізовані форми ацидокомплексу типу $[\text{Sb}(\text{OH})_x\text{Cl}_{6-x}]^-$ [27].

Немає єдиної точки зору щодо механізму екстракції іонних асоціатів. Згідно класифікації екстракційних систем по Ю.О.Золотову [28], вони екстрагуються у вигляді координаційно-несольватованих молекулярних сполук. Однак помилково було б віднести всі ІА до даного типу, оскільки, відомі сполуки, утворені координаційно-ненасиченими по відношенню до електровідємного ліганду аніонними комплексами типу $[\text{MeL}_x \bullet \text{H}_2\text{O}]^-$, [29]. Такі сполуки екстрагуються практично тільки “активними” органічними розчинниками (трибутилфосфат, ацетофенон, циклогексанон, метилетилкетон), або їх сумішами з інертними розчинниками (без електронно-донорних фрагментів – гексан, октан, чотирихлористий карбон). В результаті екстракції ІА такими розчинниками проходить заміна чи блокування молекул води в координаційній сфері металу молекулами

активного розчинника, тобто сольватація. Роль активного розчинника проявляється і для ІА, утворених такими координаційно насиченими металокомплексами, як AuCl_4^- [30].

ІА Галію ефективно екстрагуються [31] тільки сумішами “активних” (з діелектричною проникністю $\epsilon > 6$) та “інертних” розчинників. Оптимальними виявилися суміші толуену з кетонами (метилетилкетон, циклогексанон, ацетофенон) незважаючи на те, що за екстракційною здатністю “активні” розчинники можна розмістити в рядок: нітрозаміщені вуглеводні > кетони > галогензаміщені вуглеводні. Важливим є характер взаємодії розчинника з ІА. Методом ІЧ-спектроскопії досліджені [32] виділені із екстрактів комплекси Плюмбуму. Встановлено, що характерна і чітко виражена смуга при $3000\text{-}3100\text{ см}^{-1}$ для бензену та при $2880\text{-}3040\text{ см}^{-1}$ для толуену зменшується і зсунута на $10\text{-}80\text{ см}^{-1}$ у довгохвильову область. Це пояснюється тим, що толуен і бензен координуються бромідними комплексами Плюмбуму з утворенням π -комплексів.

Взагалі, ІА металокомплексних аніонів з ОБ добре екстрагуються лише у тому випадку, коли їх координаційна сфера насичена лігандами, що виключає можливість координаційної гідратації [33]. Як правило, ІА утворені координаційно ненасиченими комплексами вилучаються переважно сумішами розчинників [34³⁵ 36].

Важливим питанням екстракції ІА є вибір підходячого органічного розчинника. Основними параметрами, значення яких обумовлюється розчинником, є константи розподілу барвника та іонного асоціату. Безумовно, використання екстракції ІА для фотометричного визначення елементів можливе лише при умові мінімального вилучення простої солі барвника та максимальній екстракції ІА [37, 38].

Згідно теорії [5], утворенню ІА сприяє зменшення діелектричної проникності. Це підтверджується на практиці здатністю багатьох ІА екстрагуватись в малополярні органічні розчинники (бензен $\epsilon = 2,3$; толуен

$\epsilon = 2,4$, CCl_4 $\epsilon = 2,2$ та ін.) [39]. Однак, враховуючи, що основні барвники здатні не тільки до асоціації з комплексними аніонами, а й до подальшої агрегації, слід враховувати можливість протікання і останнього процесу.

Більш перспективними виявились спроби на основі теорії регулярних розчинів [40] пов'язати екстракційну здатність розчинника з величиною параметра розчинності Гільдебранда [41], який характеризує розчинність неелектролітів, а саме, енергію, яка необхідна для утворення порожнин в розчиннику з розмірами, що відповідають перехідному стану молекули розчиненої речовини. В загальному випадку приймають, що коефіцієнти активності солей в різних розчинниках зменшуються із збільшенням параметра розчинності [10]. Вважають, що розчинність збільшується з наближенням параметра розчинності речовини, що екстрагується та екстрагента [42, 43]. Аналогічні факти наводяться і в роботах [44,45]. Відомі також роботи, де показано, що спостерігається цілий ряд відхилень від вказаних закономірностей. Так, наприклад, екстрагенти з однаковими параметрами розчинності володіють різною екстракційною здатністю до одних і тих речовин [46].

У роботі [47] показано вплив різних факторів на швидкість встановлення рівноваги екстракції. На базі числених експериментальних результатів автори приходять до висновку, що час екстракції ІА, в основному, визначається природою основного барвника, його агрегаційними властивостями та концентрацією. Крім цього, в ряді випадків суттєвий вплив справляє кислотність середовища, природа та концентрація електровідємного ліганду, природа розчинника та центрального іона.

Опублікована серія робіт по дослідженню впливу висолювачів на екстракцію ІА галогенідних аніонних комплексів металів та катіонів основних барвників. В якості висолювачів використовувались хлоридні солі лужних та лужноземельних елементів, амонію та алюмінію. Показано,

що із збільшення концентрації висолювача ступінь вилучення ІА збільшується. Особливо ефективними є солі літію та натрію [48]. Іони цих металів мають малий радіус, велику густину заряду і сильно гідратовані. За рахунок цього в присутності великих кількостей солі концентрація вільних молекул води зменшується, що призводить до зменшення розчинності ІА феруму (III) та збільшення його вилучення малополярним розчинником – толуеном [49]. Показано, що для вилучення ІА феруму (III) з ОБ із розчинів дейтерованої води, достатня значно менша концентрація хлориду літію [49]. Аналогічні залежності одержані і при дослідженні екстракції ІА індію [50, 51] та галію [32]. Показано, що за однакових умов висолююча дія катіонів лужних металів зменшується в ряду $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$, а для катіонів лужноземельних металів $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$. В цій же послідовності росте іонний радіус металів.

Ефективним виявилось використання хлоридів металів як висолювачів для ІА хрому (VI) та телуру (IV) [52–54]. Покращення екстракції в присутності хлоридів пояснюється утворення змішаних оксохлоридних комплексів.

Хоч у вищезгаданих роботах основний наголос дається на процесі висолювання, слід зазначити, що мова не повинна йти виключно про процес висолювання, а й про комплексоутворення, оскільки хлорид-іон входить до складу ІА.

Велика увага приділяється питанням підбору аніона-комплексоутворювача, здатного перевести катіон металу у аніонний ацидокомплекс. Для підвищення чутливості фотометричного визначення Меркурію у вигляді ІА спочатку екстрагують бенzenом молекулярні йодидні та бромідні комплекси бенzenом [55], а після цього обробляють екстракти розчинами барвників у присутності галогенід-іонів. У роботі [56] досліджено вплив природи галогенід(роданід)-іонів на екстракцію ІА Паладію з K_2S . Показано, що максимум екстракції комплексів Паладію

зсунутий в область більших концентрацій галогенід-іонів при переході від йодидних до хлоридних комплексів, що зв'язано із зменшення стійкості галогенідних комплексів Палладію в цьому ж ряді ($\lg\beta$ для йодидних, бромідних та хлоридних комплексів відповідно рівні 24,9; 15,7; 12,3). Розроблена високочутлива методика визначення купруму за рахунок утворення ІА тіоціанатного комплексу купруму (І) з ціаніновим барвником – катіонним фіолетовим [57].

Взагалі, використання ІА тіоціанатних комплексів металів з основними барвниками в деяких випадках затруднено через екстракцію тіоціанатних солей основних барвників [58, 59]. Показано, що попереднє введення до складу водної фази водорозчинних донорно-активних органічних розчинників (ДАР) (диметилформаїд, диметилсульфоксид, тощо) значно підвищує ефективність екстракції іонних асоціатів інертними розчинниками і одночасно пригнічує екстракцію роданідної солі. Для утворення аніонних тіоціанатних комплексів елементів необхідна різна концентрація тіоціанат-іонів. Hg, Pd, Au утворюють стійкі тіоціанатні комплекси і вилучаються вже при концентрації тіоціанат-іонів $\sim 10^{-5}$ моль/л, а In, Fe, Co - тільки при концентрації $\sim 0,1$ моль/л SCN^- [60]. Введення водорозчинних дорноактивних розчинників приводить до помітного збільшення вилучення ІА кобальту [61]. Із збільшенням концентрації ДАР оптична густина екстрактів ІА росте, досягаючи максимуму, а потім спадає. Такий характер залежності підтверджує відоме твердження, що у водно-органічних сумішах можливе зменшення ступеня гідратації іону металу за рахунок блокування або заміщення води молекулами ДАР, а при високих концентраціях ДАР – витіснення іонів SCN^- із координаційної сфери і утворення комплексів типу $[\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{S}]$, які не утворюють ІА з основними барвниками. Цікаво, що рівні кількості різних за природою розчинників не однаково впливають на вилучення ІА кобальту. Максимум екстракції у випадку розчинників з високою

донорною здатністю (ФА, ДМФА, ГМФТА, ДМСО) спостерігається при їх концентрації у водній фазі 4 - 12 % об., а для розчинників із низькою донорною здатністю (метанол, етанол, діоксан) – 12-24 % об. [62]. Введення у водну фазу ДАР значно покращує вилучення і ІА тіоціанатних комплексів Паладію з ЦБ. Концентрація ДАР, необхідна для досягнення максимального вилучення ІА толуеном, зростає в ряду ГМФТА < пиридин < диоксан < ДМФА < ДМСО < ацетон, що в цілому співпадає із зменшенням їх донорної здатності [63]. Поведінку діоксану можна пояснити його низькою діелектричною проникністю, що значно впливає на стійкість ацидокомплексів Паладію. На відміну від елементів, які утворюють малостійкі тіоціанатні комплекси (Zn, Со та ін.), для покращення вилучення ІА Паладію можна використовувати і розчинники з низькою донорною здатністю (ацетон, метанол, етанол) при їх концентрації у водній фазі > 16-20 % об.

В якості лігандів можна використовувати не тільки галогенід(псевдогалогенід)-іони. Відомо цілий ряд робіт, де в якості комплексоутворювачів використовують органічні ліганди [64-73]. Автори робіт [74-77] для переведення алюмінію у аніонний комплекс використовували саліциліденгідрозони карбонових кислот та бензоілгідрозони піровиноградної кислоти. При введенні ЦБ утворюється ІА. Останній і є ефективною аналітичною формою для фотометричного та екстракційно-фотометричного визначення Алюмінію. Органічні похідні гідрозину виявилися ефективними комплексоутворювачами і для багатьох інших елементів: Кадмію, Меркурію, Плюмбуму [78, 79], Хрому [80], Кобальту [81], Іридію та Родію [82].

Як видно, фотометричні та екстракційно-фотометричні методи з використанням основних барвників інтенсивно розвиваються, а питання безлігандної екстракції надалі лишається відкритим.

1.2. Фотометричні методи визначення Вольфраму

Фотометричні методи дуже часто використовують для визначення малих кількостей вольфраму. Це пояснюється простотою та доступністю використаної апаратури та чутливістю методик.

1.2.1. Фотометричні методи визначення Вольфраму з використанням неорганічних реагентів.

Високочутливих селективних реагентів для екстракційно-фотометричного визначення Вольфраму нема [83]. Найчастіше використовують спосіб визначення Вольфраму у вигляді тіоціанатних комплексів. Комплекси можна екстрагувати органічними розчинниками [84, 85] або стабілізувати гліцерином [86]. Максимальне забарвлення комплексів розвивається при 4-10 М HCl або 2-5 М H₂SO₄. Недоліком способу є невисока чутливість ($\epsilon = 1,15 \cdot 10^4$, при $\lambda = 405$ нм) [87] і селективність. Чутливість методу можна дещо підвищити екстракцією забарвленої сполуки кисеньвміщуючими органічними розчинниками (ізоаміловий спирт, ізопропіловий ефір та метилізобутилкетон). Молярний коефіцієнт поглинання комплексу в ізоаміловому спирті складає $1,56 \cdot 10^4$, при $\lambda = 403$ нм. Визначенню вольфраму заважають Молібден, Ванадій, Купрум, Миш'як, Стий, Хром, Платина, Ніобій, Силіцій. Крім того, комплекс утворюється лише при введенні відновників - SnCl₂ або TiCl₃.

Нагрівання розчинів прискорює утворенню комплексу, але при тривалому нагріванні тіоціанат розкладається (з утворенням H₂S). У сильноокислому середовищі можливе відновлення тіоціанату з утворенням жовтої ізотіоціанової кислоти, яка заважає визначенню Вольфраму.

Тіоціанатний метод використовували для визначення Вольфраму у сталі [88⁸⁹⁹⁰ 91], високолегованих сталях [92], у гірських породах [93],

шееліті [94], мінеральній сировині [95, 96], сплавах [97, 98], у Титані [99, 100], Молібдені [101], Урані та сплавах на основі Урану та молібдаті амонію [102].

Вольфрам можна визначати у присутності Молібдену у вигляді синьої вольфраммолібденової гетерополікислоти. Закон Бера виконується в межах 0 – 2,4 мг W у 25 мл при 0,2 моль/л H_2SO_4 , та концентрації Молібдена $6,8 \cdot 10^{-3}$ г-іон/л (16,5 мг у 25 мл), відновник – $SnCl_2$ [84].

Відомий варіант визначення W у вигляді фосфорновольфрам-ванадієвої гетерополікислоти [103]. Закон Бера виконується при 10 – 120 мкг/мл W. Визначенню заважають Cr(III), Fe(III), Ag, Ni, Bi, Pb, Th, Zr, Cr(VI), I(VII), Mn(VII), S(IV), тіоціанат, арсенат, тартрат, цитрат, оксалат. Як видно, метод має дуже обмежене використання через низьку вибірковість.

Серед неорганічних реагентів можна відзначити також гідросульфід натрію, який утворює сполуку, з максимумом світлопоглинання при 665 нм; комплекс стійкий на протязі 3 годин. Закон Бера виконується в межах 3 – 30 мкг/мл W; комплекс утворюється у вузькій області кислотності. Метод придатний тільки для аналізу чистих розчинів W [84].

Фероціанід калію утворює з W(VI) сполуку з максимумом світлопоглинання при 337 нм. Реагент придатний для визначення 500 – 900 мкг W в присутності 10 – 40 мкг Fe. Можливості методу дуже обмежені, він придатний тільки після екстракційного відділення W цинхоніновою кислотою [84].

1.2.3. Фотометричні методи визначення Вольфраму за допомогою органічних реагентів.

Дітіол є одним із самих широко рекомендуємих реактивів на W [104¹⁰⁵¹⁰⁶¹⁰⁷¹⁰⁸¹⁰⁹110]. Він утворює забарвлені комплекси як з п'яти, так і шестивалентним W: молярні коефіцієнти поглинання його

ізоамілацетатних екстрактів відповідно рівні 20000 та 1500. Тому краще використовувати комплекс $W(V)$, який вилучається із сірчано- та солянокислих розчинів ізоамілацетатом. Екстракт забарвлений в синьо-зелений колір. В якості екстрагентів можна також використовувати петролейний ефір, хлороформ, чотирьохлористий карбон, н-амілацетат, н-бутилацетат. Інтервал концентрацій, при яких виконується закон Бера 2,3 – 12,0 мкг/мл, а для $W(V)$ – 0,2–9,0 мкг/мл. Похибка визначення 2– 5 %.

На холододу $W(VI)$ реагує з дітіолом дуже повільно. Для прискорення реакції необхідно вводити $SnCl_2$, $TiCl_3$ та нагрівати реакційну суміш. Молібден утворює аналогічні сполуки. Визначенню W також заважають Fe, Cu, As, Ge, Se, Te, Hg, Au, платинові метали.

Метод використовувався для визначення W у рудах [109, 112], у оксидах Ніобію та Танталу [113].

Динатрій-цис-1,2-диціаноетилендітіола з $W(VI)$ утворює комплекс червоно-фіолетового кольору з максимумом світлопоглинання при 570 нм, $\epsilon = 5,52 \cdot 10^3$, співвідношення компонентів у комплексі 1:4. Комплекс стійкий на протязі доби в розчинах, що містять 50 %(об.) ацетонітрилу, оптимальна кислотність 1-3 М HCl. Закон Бера виконується при концентрації W 1-20 мкг/мл. Константа стійкості комплексу складає $2,3 \cdot 10^{18}$. Визначенню 8 мкг/мл W не заважають (мкг/мл): оксалат, цитрат, тартрат – 800; PO_4^{3-} - 500; SO_4^{2-} - 400; ЕДТА, F^- - 200; Cr(III) – 30; U(VI), Cu – 20; Co – 16; Pt(IV) – 12; Ni, Pd, Fe(III) – 8; Mo(VI) – 4 [84].

8-Меркаптохінолін при рН 0,5-3,0 утворює з WO_2OH^+ електронейтральний комплекс складу 1:1, який екстрагується сумішами ізобутанола з хлороформом (1:1). При $\lambda = 214$ нм $\epsilon = 3,67 \cdot 10^3$. Закон Бера виконується до концентрації W у розчині 4 мкг/мл. Реактив можна використати для виділення W із лугів [114].

Тіогліколева кислота при рН 2,5-5,5 утворює з W комплекс з $\lambda_{\max} = 305$ нм ($\epsilon = 5,3 \cdot 10^3$). Закон Бера виконується в межах концентрацій $(4 - 40) \cdot 10^{-6}$ моль/л W [84].

Для екстракційно-фотометричного визначення W в якості реагентів запропоновано 8-оксихінолін та деякі похідні [115, 116]. Комплекси екстрагують хлороформом або дихлоретаном. Визначенню W заважають Mo, Fe, V, а також великі кількості Mn(II), Co, Ni, Cu, Al, U. Метод був використаний для визначення W у сталі, цирконію, берилію. В зв'язку з незначною селективністю та чутливістю необхідно проводити попереднє розділення та концентрування W.

За допомогою ізотопу ^{185}W було встановлено [117], що бензгідроксамова кислота з W(VI) кількісно екстрагується ізобутанолом або його сумішами з хлороформом. На екстракцію не впливає кислотність водної фази в інтервалі 1,0 – 5,5 М HCl при десятикратному надлишку реагента. Закон Бера виконується в межах 2 – 20 мкг/мл W, молярний коефіцієнт поглинання при $\lambda = 290$ нм складає $\epsilon = 6,5 \cdot 10^3$.

В якості фотометричних реагентів на W запропоновані також числені реагенти, які містять о,о'-диоксиазогрупи: магnezон ХС [118], сульфонітрофенол М [119] та похідні хромотропової кислоти, R-солі, АШ-кислоти, резорцину, 2-нафтола та ін., [120]. Всі вони утворюють забарвлені сполуки з W в присутності пероксиду гідрогену.

Відомо ряд робіт, де в якості реагентів для W досліджувалися різні триоксифлуорони [121 ¹²²¹²³¹²⁴¹²⁵ 126].

Флуорони реагують з Вольфрамом при значеннях рН 1-5,5 у 50% етанолі.

Введення катіонних ПАР у реакційне середовище значно збільшує оптимальну концентрацію іонів водню для реакції W з триоксифлуоронами. При наявності нейтральних ПАР це зміщення незначне, а АПАР руйнують комплекси [123].

Показано, що ПАВ різної природи суттєво прискорюють реакції комплексоутворення W з триоксифлуороном і значно збільшують молярні коефіцієнти світлопоглинання комплексів [124]. Показана перспективність таких реагентів, як диоксифлуоресцеїн, біс-саліцилфлуорон, етиленгліколевий ефір диоксифлуоресцеїну, оксин-, хіноліл- та хіноксалінфлуоронів [122]. На основі одержаних даних розроблені методики визначення W у Цирконії [127].

Саліцилфлуоронат W являє собою одну із найбільш чутливих аналітичних форм серед відомих до цього часу комплексів. Але вибірковість цієї форми недостатньо висока. Визначенню W заважають Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, Mo, Sb, Sn, Fe. Для можливості практичного використання цього комплексу необхідно попередньо відділяти W за допомогою α -бензоїноксиму або цинк-дітіолу [125]. Використавши цей прийом, були розроблені методи визначення W у Нікелевих сплавах, гірських породах та річкових мулів, галогенідах лужних металів, перренаті амонію [128] та в металічному Ренію [129].

Комплекс W(VI) з морином у середовищі диметилсульфоксиду має максимум світлопоглинання при 413 нм, молярний коефіцієнт гасіння рівний $1,7 \cdot 10^4$. Для розчинів закон Бера виконується при концентраціях 1 – 10 мкг/мл W [130].

Для фотометричного визначення W запропоновані деякі диоксибензени та їх похідні [84]. Розчини комплексів W з гідрохіноном мають максимум світлопоглинання при 470-480 нм. У розчинах 97%-ної H_2SO_4 молярний коефіцієнт світлопоглинання рівний $6,7 \cdot 10^3$ ($\lambda = 470$ нм). Ti, Fe(III) та Mo(VI) заважають визначенню.

Комплекс Вольфраму із пірокатехіном жовтого кольору утворюється в слабокислих розчинах сполука з 305 нм (рН 5,2 – 5,5) [131]. Реактив був використаний для аналізу сумішей Mo – W. Реакція не селективна.

Жовтий комплекс W з 3,5-динітропірокатехіном розчинний у воді. Молярний коефіцієнт світлопоглинання при 0,01 – 0,5 М НСІ рівний $\epsilon_{400} = 1 \cdot 10^4$. Закон Бера виконується в межах 0,2 – 3,2 мкг/мл W при десятикратному надлишку реактиву [132]. Визначенню Вольфраму не заважають по 10 мг Са, Mg, Sr, Ва, Со, Mn, Zn, В, Li; 5 мг Ni, Bi, Ga, Cd, In; 2 мг As. Заважають Nb, Та, Ti, Мо, V, Sn, Ge.

В залежності від кислотності пірокатехіновий фіолетовий утворює декілька комплексів з вольфрамом (VI). Закон Бера виконується при концентраціях 0,02 – 0,25 мг W у 50 мл розчину. Оптимальна кислотність рН 1,5 – 2,5. Визначенню W заважають фторид-, оксалат-, цитрат- і тартрат-іони [133]. Схожі властивості має і комплекс Вольфраму з тіазолілазопірокатехіном [134].

У фотометричному аналізі використовують іонні асоціати пірокатехінату вольфраму (VI) із діантипірілметаном [135], гексилдіантипірілметаном [136], аніліном [137], асоціати 3,5-динітропірокатехінату вольфраму (VI) з діантипірілметаном або антипіріном [84]. Заміна пірокатехіна на 3,5-динітропірокатехін зсуває рН взаємодії в більш кислу область, що підвищує селективність і чутливість визначення: $\epsilon = 5 \cdot 10^3$ для асоціату пірокатехінату вольфраму (VI) з діантипірілметаном і $\epsilon = 2 \cdot 10^4$ для асоціату 3,5-пірокатехінату вольфраму (VI) з діантипірілметаном.

Для фотометричного визначення Вольфраму запропоновані кислотні трифенілметанові барвники (пірокатехіновий фіолетовий, ксиленоловий оранжевий, хромазуrol S) в присутності четвертинних амонієвих солей [138 – 141]. Максимальний вихід продуктів реакції спостерігається при рН 1-1,5. Сильно заважають визначенню Вольфраму у Мо(VI), Mn(VII), Cr(VI), а також цитрат-, оксалат-, та тартрат-іони. Закон Бера виконується в інтервалі концентрацій W 20 – 120 мкг у 25 мл розчину.

В зв'язку з вузьких інтервалах кислотності утворення комплексів та широкого кола заважаючих іонів дані реактиви не можуть бути рекомендовані для широкого використання.

Різнолігандні комплекси здатні вилучатися органічними розчинниками [140].

Різно підвищується чутливість при використанні 3,5-пірокатехінату та основних барвників: брильянтового зеленого ($\epsilon = 1,32 \cdot 10^5$), малахітового зеленого ($\epsilon = 8,5 \cdot 10^4$) та кристалічного фіолетового ($\epsilon = 1,01 \cdot 10^5$) [142]. Іонний асоціат флотують на межі розділу фаз вода – петролейний ефір, а потім розчиняють плівку у суміші петролейного ефіру з хлороформом. Такий метод має обмежене використання через невисоку селективність та відтворюваність.

Відомі і деякі інші методи визначення вольфраму з використанням основних барвників. У роботах [143–145] пропонується використовувати систему W-SCN-КФ(РС). Комплекси мають високе значення молярного коефіцієнту світлопоглинання ($\epsilon = (2,1-3,2) \cdot 10^5$) визначенню але заважають Молібден та Реній.

В табл. 1.1 приводяться важливіші хіміко-аналітичні характеристики відомих в літературі реагентів для фотометричного визначення Вольфраму. Не зважаючи на широкий асортимент пропонованих реактивів на вольфрам, найбільш поширеними залишаються роданідний та дітіольний методи, хоча вони і не забезпечують високу чутливість та відтворюваність результатів аналізу.

Селективність методів визначення Вольфраму є недостатньо високою, їх використання можливе лише після попереднього відділення сторонніх елементів чи W з суміші.

1.3. Фотометричні методи визначення Ренію

Фотометричні методи широко використовуються в аналітичній хімії ренію [146¹⁴⁷148 149], так як дозволяють визначати Реній у широкому інтервалі концентрацій, є простими та експресними.

1.3.1. Фотометричні методи з використання неорганічних реагентів.

Гексахлорренат(IV)-іон у розчинах має інтенсивну смугу поглинання в УФ-області спектра при 281,5 нм [146]. Перренат-іон відновлюють до Re(IV) з утворенням ReCl_6^{2-} у середовищі 10 М HCl. В якості відновників використовують гідразин солянокислий, хлорид олова (II) чи хлорид хрому (II) при нагріванні. Закон Бера виконується в межах 0,02-0,4 мг/мл Ренію. Заважають визначенню Fe, Cu, V, U(V), Mo(VI).

Реній (VII) можна визначати і за власним забарвленням [146]. Молярний коефіцієнт світлопоглинання при $\lambda = 220$ нм становить $\epsilon = 3610$. Закон Бера виконується в інтервалі концентрацій 0,02-0,002 моль/л ReO_4^- . Багато іонів, які поглинають в УФ-області, заважають визначенню Ренію.

Для фотометричного визначення Re часто використовують його тіоціанатний комплекс [146, 150], який забарвлений у водних розчинах у оранжевий колір і утворюється в присутності хлориду олова (II). Комплекс має максимальне світлопоглинання при $\lambda = 430$ нм, $\epsilon = 26080$. Визначенню ренія заважають Mo(VI), Ta, U(VI), Pt(IV), Au(III), Cu(II), W(VI). Відомі також екстракційні варіанти метода.

1.3.2. Фотометричні та екстракційно-фотометричні методи визначення Ренію з органічними реагентами.

Широкого використання набув метод, який оснований на утворенні тіосечовинного комплексу Ренію (IV) у солянокислому середовищі в присутності хлориду олова (II) [151¹⁵² 153]. Оптимальні умови утворення

комплексу: 3 М НСІ, молярні співвідношення Re(VII) : Sn(II) = 1:1000 та Re(VII):тіосечовина = 1:20. Забарвлення розвивається протягом 45 хвилин і стійке на протязі декількох годин. Комплекс має дві смуги поглинання – $\epsilon_{390} = 10500$ та $\epsilon_{450} = 6960$ і не екстрагується органічними розчинниками. Нагрівання розчину сприяє проходженню реакції. Закон Бера виконується в інтервалі концентрацій 5-200 мкг Re/25 мл [154]. Визначенню Ренію заважають Паладій, Купрум, Ніобій, Тантал, нітрат-іони.

Для фотометричного визначення Ренію запропоновані також деякі похідні тіосечовини, тіосаліцілова та тіогліколева кислота, тіоацетамід, 4,4'-діамінодифенілсульфід, пірролидиндитиокарбаминат, 8-меркаптохінолін, 6-хлор-8-меркаптохінолін, дифенілкарбазид [146], толуен-3,4-дітіол [155]. При визначенні Ренію цими реагентами заважають, основному, метали, здатні утворювати комплекси із сульфурвміщуючими органічними реагентами.

Досліджена взаємодія Ренію в солянокислому середовищі із рядом діоксимів; найчастіше використовують α -фурилдіоксим [156]. Визначенню ренія заважає багато елементів: Cu, Fe, Mo, Ni, Pt, Cr, Co, Mn, Ti, V.

У роботі [157] встановлено, що в системі Re(VII) – HNO₃ – Sn(II) – меркаптопропіонова кислота утворюється оранжевий комплекс, який добре екстрагується неводними розчинниками в присутності деяких похідних піразолону. Молярний коефіцієнт світлопоглинання розчинів рівний $\epsilon_{470} = 13,5 \cdot 10^3$. Закон Бера виконується в межах 0-0,04 мкг/мл Ренію. Заважають визначенню Cu, Se, Mo, W.

Серед методів фотометричного визначення Ренію особливе місце займають методи з використанням основних барвників [158].

Трифенілметанові барвники (ТФМБ) утворюють з ReO₄⁻ ІА, які добре екстрагуємі органічними розчинниками ІА [146].

ІА з метиловим фіолетовим вилучається ароматичними вуглеводнями при рН 3,5-5,0 [159, 160]. Молярні коефіцієнти світлопоглинання: $\epsilon_{330} = 2,29 \cdot 10^5$, $\epsilon_{540} = 2,8 \cdot 10^4$, $\epsilon_{600} = 3,95 \cdot 10^4$. Визначенню Ренію заважають окисники, броміди, йодиди, роданіди, хлорати, нітрати, перхлорати, молібдати, вольфрамати та деякі інші іони. В роботі [161] встановлено, що реакція перренат-іону з метиловим фіолетовим краще проходить у тартратному середовищі з рН 7. Молярний коефіцієнт світлопоглинання бензеньного екстракту $\epsilon_{615} = 9,1 \cdot 10^4$. Метод був використаний для аналізу сплавів, промислових відходів, концентратів.

ІА Re(VII) з кристалічним фіолетовим утворюється при рН 2,5-3,8 [162, 163]. Максимум світлопоглинання толуенних екстрактів знаходиться при 610 нм, $\epsilon_{610} = 4,4 \cdot 10^4$.

Розроблена також методика визначення Ренію допомогою брильянтового зеленого [164].

Метиловий зелений з перренат-іоном утворює ІА, який добре вилучається бенzenом. Максимум світлопоглинання знаходиться при 640 нм, $\epsilon = 109000$. Закон Бера виконується для екстрактів, що містять до 2 мкг Re [165].

Для екстракційно-фотометричного визначення ренію(VII) запропоновані також інші барвники: малахітовий зелений [166], вікторія голубий [167, 168], Янус зелений [169], брильянтовий зелений [170], Нільським голубим А [171], родаміном С [172, 173], родамін 6Ж [174], бутилродамін С та етилродамін С [175], солі тетразолію [176-178], о-та п-анірідіновий зелений [179], пінаціанол [180, 181], антипіриновий оранжевий [182, 183], акридиновим жовтим [184, 186]. Але якихось переваг перед використаними вони не мають.

Відомі методи, де для визначення ренію використовують систему реній – SCN^- – TiCl_3 – основний барвник в присутності полівінілового

спирту [111, 185]. Ці методи характеризуються порівняно високою чутливістю, проте вони не селективні.

Хіміко-аналітичні властивості важливіших аналітичних форм для фотометричного визначення Ренію приведено в табл. 1.2.

Таблиця 1.1

Хіміко-аналітичні характеристики фотометричного та екстракційно-фотометричних методик визначення Вольфраму

Реактив	pH	Середовище (екстрагент)	λ_{max} , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ (чутл.)	Межі визн. Мкг/мл	Вплив сторонніх іонів: а: заважають; б: не заважають	Л-ра
1	2	3	4	5	6	7	8
Тіоціанат-іон; SnCl ₂ ; (TiCl ₃)	8-9 М HCl	вода ізоамілацетат	405 403	1,15 1,56	1 – 20 до 6	а: NO ₃ ⁻ , IO ₃ ⁻ , H ₂ O ₂ , Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Hg, Sc, Te, Tl(III), F ⁻ , Sb(V); б: Fe, Al, Mg, Ca, V(V), Mn(II), Zn.	[84, 86]
MoO ₄ ²⁻ ; SnCl ₂ VO ₄ ³⁻ ; H ₃ PO ₄	0,2 М H ₂ SO ₄ 1 М H ₃ PO ₄	вода вода	610 400	12 мкг/мл	- 10-120	а: Cr(III), Fe(III), Ni, Cr(VI), цитрат, Cr(VI), I ⁻ , IO ₄ ⁻ , MnO ₄ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , тарtrat, Bi, Pb, Th, Zr, тіоціанат, Ag, арсенат, оксалат, германат.	[84]
NaHSO ₃	4,75	вода	665	-	3 – 30	-	[84]
K ₃ [Fe(CN) ₆]	7	вода	337	-	500-900 мкг	б: 10-40 мкгFe	[103]
Цинк-дітіол; SnCl ₂	9-11 н. HCl	ізоамілацетат	640	2,0	0,2-9,0	а: Fe, Cu, As, Ge, Se, Te, Hg, Au, платинові метали.	[155]
Динатрій-цис-1,2- диціаноетилендітіолат	1-3 М HCl	вода	570	0,55	1-20	б: Cr(III); U(VI); Cu; Co; Pt(IV); Ni; Pd; Fe(III); Mo(VI)	[84]
8-меркаптохінолін	0,5 – 3,0	Ізобутанол:хлоро- форм(1:1)	412	0,37	до 4	-	[146]
Тіогліколева кислота	2,5-5,5	вода	305	0,53	(4-40)•10 ⁻⁶ моль/л	-	[146]

Продовження табл.1.1

1	2	3	4	5	6	7	8
8-оксихінолін; 5,7-дибром-8- оксихінолін	4,4 0 – 1	Хлороформ дихлоретан	363 370 380	0,64 0,47	до 700 мкг $3,6 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л	а: Мо, Fe, V, Ti, а також великі кількості Mn(II), Co, Ni, Cu, Al, U.	[115, 116]
Магнезон ХС; H ₂ O ₂	0,1-1,5 М HCl	Вода	580	2,0	0,8-4,0	а: Zr, Al, Fe, Th, Bi	[117]
Сульфонітрофенол; H ₂ O ₂	0,1-1,5 М HCl	вода	630	3,1	0,08-0,4	а: Zr, Mo, Fe, Cu, оксалати	[118]
Бензгідроксамова кислота	1,0 – 5,5 М HCl	ізобутанол	290	0,65	2 – 20	-	[120]
Диоксифлуоресцеїн	2-5	Вода	555	9,0	0,2-20	-	[123]
Диоксифлуоресцеїн + ЦТМА	0-4,5	вода	515	12,0	0,2-20	-	[123]
Етиловий ефір диокси- флуоресцеїна	2-2,5	вода	540	3,4	-	-	[123]
Етиловий ефір диокси- флуоресцеїна + ЦТМА	0-5	вода	540	3,8	3-30	-	[123]
Галлеїн	4,6-5,2	вода	510	1,6	3-70	-	[123]
Галлеїн+ ЦТМА	1,2-2,5	вода	595	6,0	0,3-2,8	а: Fe(III), Sn(IV), Al, Bi, Ce(IV), Th, Zr, Sb(III), оксалати, цитрати, тартрати, фосфати.	[140]

Продовження табл.1.1

1	2	3	4	5	6	7	8
Пірогалоловий червоний + ЦП	4,7	вода	576	6,0	0-1,8	a: Mo, Ti, V, Sn, Zr, U, цитрати; б: Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Al, Be, Th	[141]
Пірогалоловий червоний + ЦТМА	4,7	вода	576	6	0-1,8	a: Fe(III), Sn(IV), Al, Bi, Ce(IV), Th, Zr, Sb(III), оксалати, цитрати, тартрати, фосфати.	[140]
Бромпірогалоловий червоний + ТДДБА	1-3 М HCl	вода	621	6,5	0,08-1,4	a: Hg(II), Bi, Sb(III), Sn(IV), V(V), Cr(VI), Mo(VI), NO ₃ ⁻ .	[140]
Дисульфофенілфлуорон + ЦП	1 М H ₂ SO ₄	вода	530	-	-	-	[124]
Дибромгаллеїн + ЦП	1,2-2,0	вода	600	6,4	-	-	[124]
п-Фенілен-біс-флуорон	3,5-4,5	вода	540	3,0	-	-	[122]
Диоксифлуоресцеїн	4,3-5,3	вода	536	5,2	-	-	[122]
Етиленгліколевий ефір диоксифлуоресціну	5,0-5,6	вода	530	3,8	-	-	[122]
Оксинфлуорон	1,4-1,8	вода	540	2,3	-	-	[122]

Продовження табл.1.1

1	2	3	4	5	6	7	8
Хінолілфлуорон	4,6-5,2	вода	530	3,3	-		[122]
Хіноксалілфлуорон	-	вода	550	3,0	-	-	[122]
п-Хлорфенілфлуорон + ТВИН-60	0,4-1,6 М HCl	вода	532	24,2	До 0,25	-	[126]
Гідрохінон	97% H ₂ SO ₄	-	470	0,67	-	a: Ti, Fe(III), Mo(VI)	[84]
Пірокатехін	5,2-5,5	-	350	0,43	-	-	[131]
Пірокатехін + анілін	3,6-4,0	хлороформ	360	0,15	0,05-5		[134]
Пірокатехіновий фіолетовий	2-6	-	440	2,3	0,02-0,25 мг/50 мл	a: фторид-, оксалат-, цитрат- і тарtrat-іони.	[186]
3,5-динітропірокатехін	0,01-0,5М HCl	-	400	1,0	0,2-3,2	a: Nb, Ta, Ti, Mo, V, Sn, Ge. Б: 10 мг Ca, Mg, Sr, Ba, Co, Mn, Zn, В, Li; 5 мг Ni, Bi, Ga, Cd, In; 2 мг As.	[132]

Продовження табл.1.1

1	2	3	4	5	6	7	8
3,5-Динітропірокатехін+ діантіпірілметан	0,1 н НСl	хлороформ	396	2,0	0,1-16	a: Nb, Ge, Sn, Ti, V, Mo	[84]
3,5-Динітропірокатехін+ антіпірін	0,1 н НСl	хлороформ	390	1,3	0,1-16	-	[84]
Пірокатехіновий фіолетовий + ЦП	1 – 1,5	-	670	-	0,8-4,8	a: Mo(VI), Mn(VII), Cr(VI), цитрат-, оксалат-, та тартрат-іони.	[138]
Ерїохромціанін R; ЦП	1-1,5	-	670		0,8-4,8	a: Mo(VI), Mn(VII), Cr(VI), цитрат-, оксалат-, та тартрат-іони.	[140]
Динітропірокатехін + брильянтовий зелений	1,5-3,0	Петролейний ефір; хлороформ	646	13,2	0-6	-	[142]
Динітропірокатехін + малахітовий зелений	1,5-3,0	Петролейний ефір; хлороформ	640	8,5	0-6	-	[142]
Динітропірокатехін + кристалічний фіолетовий	1,5-3,0	Петролейний ефір; хлороформ	605	10,1	0-6	-	[142]
Кристалічний фіолетовий; SCN ⁻	0,15 н. H ₂ SO ₄	Толуен; етанол	595	32,0	0,05-0,3	a: Mo, Re	[143]

Таблиця 1.2

Хіміко-аналітичні характеристики фотометричного та екстракційно-фотометричних методик визначення Ренію

Реактив	pH	Середовище (екстрагент)	λ_{\max} , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ (чутл.)	Межі визн. мкг/мл	Вплив сторонніх іонів: а: заважають; б: не заважають	Л-ра
1	2	3	4	5	6	б	7
-	8-10 н HCl	відновники	370	0,036	0,02-0,4	а: Fe, Cu, V, U(V), Mo(VI).	[146]
-		-	220	0,36	0,02-0,002 M ReO ₄ ⁻		[146]
SCN ⁻ + SnCl ₂	1н. HCl	етанол	420	3,2	1-100	а: Mo(VI), Ta, U(VI), Pt(IV), Au(III), Cu(II), W(VI).	[146]
Тіосечовина + SnCl ₂	3 M HCl	вода	390 450	1,05 0,696	1-40	а: Pd, NO ₂ ⁻ , Cu, Nb, Ta, Se, As, Te, NO ₃ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , MnO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻	[154, 146]
α -Фурілдіоксим + SnCl ₂	0,6-1,1	хлороформ	530	4,3	0,04-7,2	а: Mo, Fe, Cu, Se, Ni, Au, Si, Cr, Mn, Ti, V, Pt	[146, 156]
α -Бензилдіоксим+ SnCl ₂	0,3-0,5	хлороформ	490	3,05	1-20	-	[146, 156]
1,2-Циклогептандіон- оксим+ SnCl ₂	0,2-0,8	хлороформ	460	1,62	-	-	[146, 156]

Продовження табл. 1.2

1	2	3	4	5	6	7	8
1,2-Циклогександіоксим	0,3-2,0	хлороформ	450	1,18		-	[146,
α-Фурілмоноксим	0,4		595	1,2			156]
Диметилдіоксим	3,5-4,0		440	1,4			
Диацетілмоноксим	0,5-1,2		500	1,9			
Сінфеніл-2-піріділкетооксим	5н НСІ		510	0,72	2-40		
Меркаптопропіонова к-та+ SnCl ₂ + антїпірін	0,8 н HNO ₃	хлороформ	470	1,35	0-0,04 мг/мл	а: Cu, Se, Mo, W	[157]
Метилловий зелений	2,7-5,2	бензен	640	10,9	0-20		[165]
Малахітовий зелений	3,8	бензен	630	2,42	0,4-40	б: Fe, Ni, Co, Al	[166]
Вікторія голуба	7	Гексан+метилет илкетон (5:7)	610	11,0	0,1-5	б: Mo	[167]
Янус зелений	2-7	Хлороформ + CCl ₄ (2:1)	630	7,11	-	-	[169]
Метилловий зелений	7	бензен	630	2,42	0,4-40	а: NO ₃ ⁻	[166]
Нільський голубий	2	хлороформ	642	7,2	-	-	[171]
Родамін С	0,6	бензен	560	-	До 12,5	а: NO ₃ ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , SO ₄ ²⁻ , C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻	[172]
Родамін С	0,75-0,90	бутилацетат	560	1,14	0,4-20	-	[173]
Родамін БЖ	0,5-1,5 н. H ₂ SO ₄	бутилацетат	-	-	До 4,5	а: MoO ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻ , VO ₄ ³⁻	[174]
Бутилродамін С	3 М H ₃ PO ₄	бензен	560	-	-	а: NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , F ⁻ , SO ₃ ²⁻	[175]
Тетразолій	2-10	хлороформ	-	1,45	260	-	[176]

Продовження табл. 1.2

1	2	3	4	5	6	7	8
о-Анірідіновий зелений	pH 3	бензен	606	2,0	0,36-5,4	a: Fe, In, Ga, Au, ClO ₄ ⁻	[179]
п-Анірідіновий зелений	pH 3	бензен	615	2,3	0,36-5,4	a: Fe, In, Ga, Au, ClO ₄ ⁻	[179]
Пінаціанол	3,5-8,5	Бензен + ацетон	-	12,6	0,4-6,0	-	[180]
Антіпіріновий оранжевий	0,1-3,0 н. H ₂ SO ₄	Хлороформ + толуен (1:1)	-	-	-	-	[181]

Висновки до розділу 1

Аналіз літературних джерел свідчить про недостатню розробленість багатьох теоретичних та практичних питань, стосовно екстракції іонних асоціатів елементів з основними барвниками, а саме таких питань як:

- механізм утворення та екстракції іонних асоціатів;
- вплив природи складових ІА на його екстракційну здатність;
- екстракційна здатність органічних розчинників щодо іонних асоціатів;
- способи покращення метрологічних характеристик методів.

Не розроблені методи екстракційно-фотометричного визначення вольфрамат-іонів з основними барвниками в “безлігандних” системах.

Актуальним залишається пошук нових барвників, які б відповідали сучасним вимогам. Це тим більш важливо, що, незважаючи на широкий асортимент реагентів для фотометричного визначення Вольфраму та Ренію, найбільш поширеними залишаються роданідний та дітіольний методи.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Приготування вихідних розчинів та реактивів

В роботі використовували $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л розчини відповідних аніонів ReO_4^- , WO_4^{2-} , ClO_4^- , IO_4^- , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , NO_3^- , VO_4^{3-} (вихідні розчини), які готували розчиненням точної наважки відповідних солей марки “х.ч.” або “ч.д.а.” в бідистиляті. Розчини з меншою концентрацією готували відповідним розведенням бідистилятом вихідних безпосередньо перед проведенням досліджень.

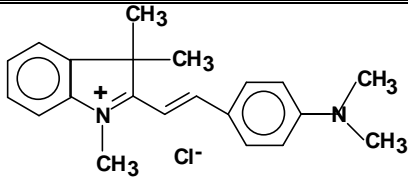
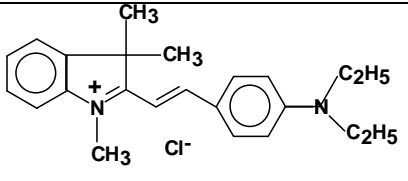
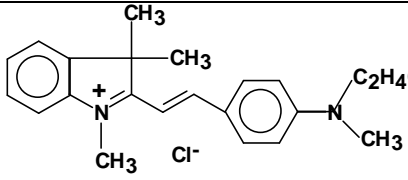
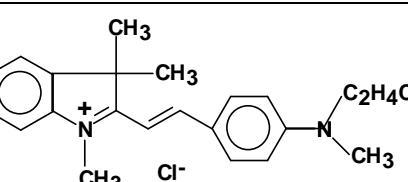
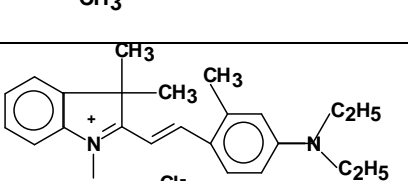
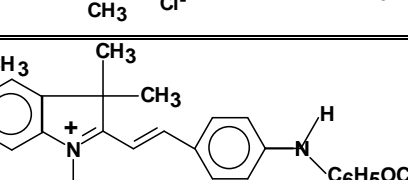
Використовували торгові та синтезовані препарати ціанінових барвників (табл. 2.1.). Торгові препарати очищали подвійною перекристалізацією із метанолу. Чистоту препаратів перевіряли хроматографічно у тонкому шарі за допомогою пластинок “Silufol UV-254”. В якості рухомої фази використовували суміш бутанол:оцтова кислота:вода в співвідношенні 4:1:5 [187,188]. $1 \cdot 10^{-3}$ М розчини барвників готували розчиненням точних наважок препаратів у дистильованій воді. Важкорозчинні барвники розчиняли у водно-етанольних сумішах (4:1).

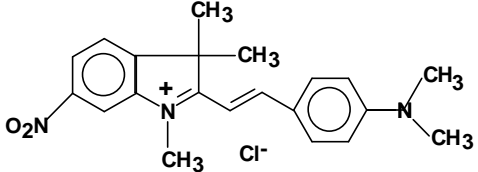
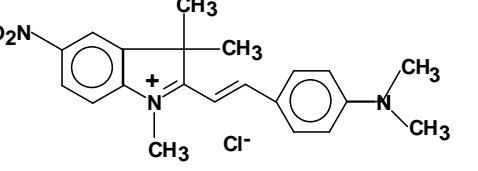
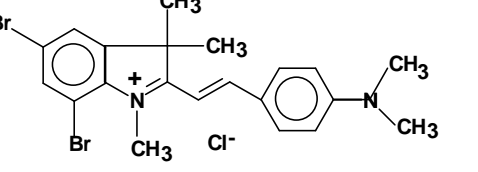
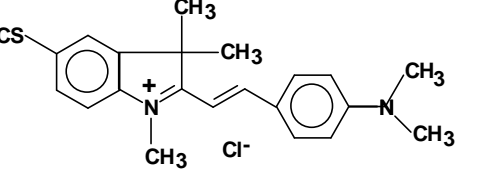
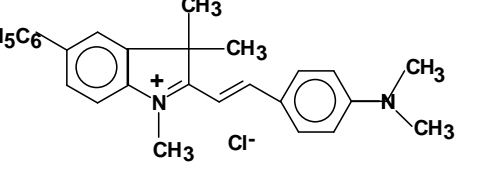
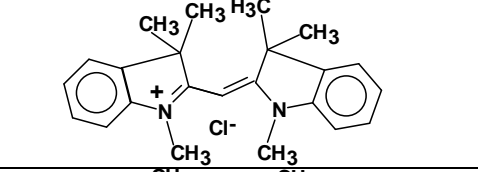
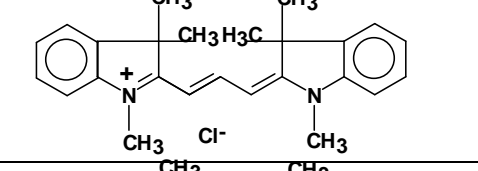
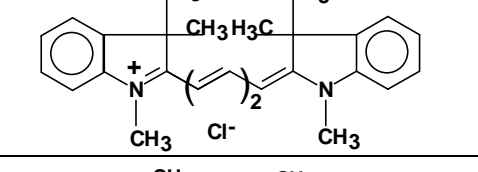
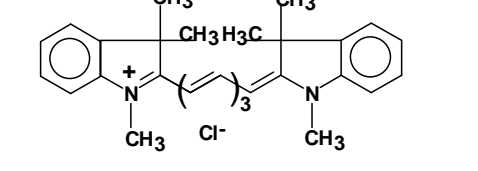
Кислотність середовища регулювали за допомогою сірчаної, соляної, фосфорної, оцтової та азотної кислот, гідроксидами натрію чи калію марки “х.ч.” та “ч.д.а.”, а також ацетатним буферними розчином [188]. Використовували органічні розчинники (бензен, толуен, ксилени, етилбензен, бутилбензен, гексан, октан, чотирхлористий карбон, бромбензен, дихлоретан, хлороформ, ацетон, метилетилкетон, метилізопропілкетон, метилізобутилкетон, октанон-2, циклопентанон, циклогексанон, ацетофенон, нітробензен, діоксан, ацетонітрил, диметилформамід, метилформамід, формамід, гексаметилфосфортриамід, метанол, етанол, пропанол-2, етилацетат, пропілацетат, бутилацетат,

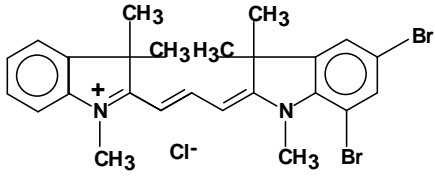
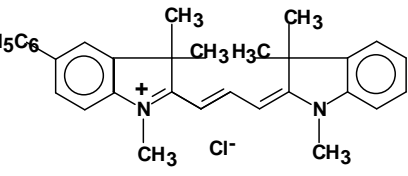
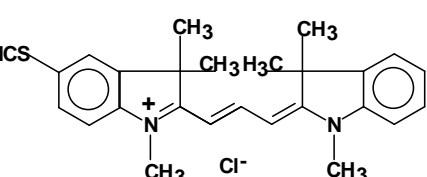
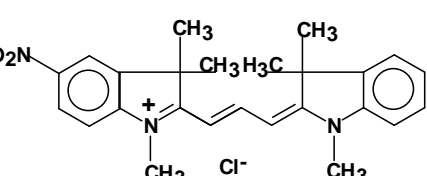
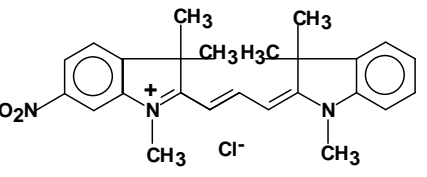
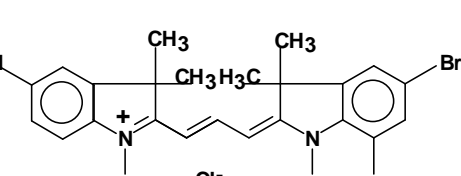
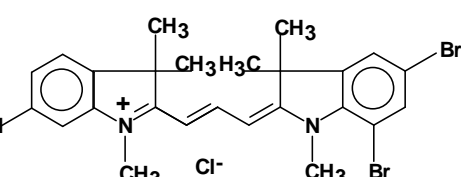
ізобутилацетат, амілацетат, ізоамілацетат марки “х.ч.” та “ч.д.а.”. Розчинники кваліфікації “ч.” очищали згідно відомих методик [189]. Необхідну іонну силу створювали за допомогою розчинів сульфатів, хлоридів та фосфатів літію, натрію, калію, магнію та амонію.

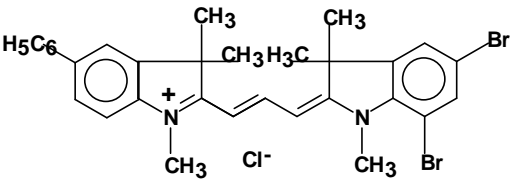
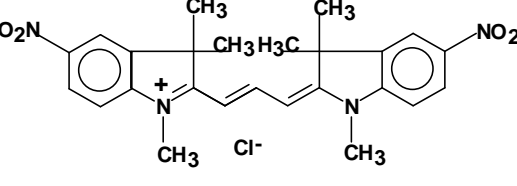
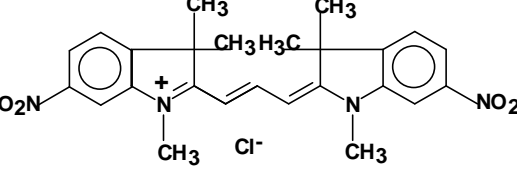
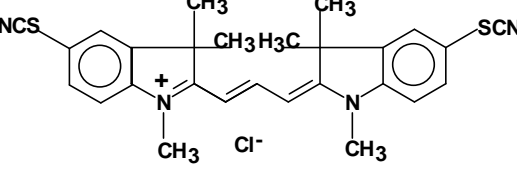
Таблиця 2.1.

Досліджені барвники

Назва	Структурна формула	λ_{\max} , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
1	2	3	4
Хлорид 2-[4'-диметиламіно-стирил]-1,3,3-триметил-3Н-індолю. Базакрил брильян-товий червоний G (ББЧ).		538	6,6
Хлорид 2-[4'-диетил-аміно-стирил]-1,3,3-триметил-3Н-індолю. Астрозон фіолетовий 3R (АФ 3R).		548	8,0
Хлорид 2-[4'-метилхлоретиламіно-стирил]-1,3,3-триметил-3Н-індолю. Катіонний рожевий 2С (КР).		538	5,6
Хлорид 2-[4'-метилціано-етиламіно-стирил]-1,3,3-триметил-3Н-індолю. Астрозон брильян-товий червоний 4G (АБЧ).		510	6,5
Хлорид 2-[2'-метил-4'-диетиламіно-стирил]-1,3,3-триметил-3Н-індолю (СБЧ).		555	5,7
Хлорид 2-[4'-(4"-етоксі)-феніламіно-стирил]-5-метилкарбокси-1,3,3-триметил-3Н-індолю (КФ).		560	6,0

1	2	3	4
Хлорид 2-[4'-диметиламіностирил]-5-нітро-1,3,3-триметил-3Н-індолію (5НІС).		580	9,9
Хлорид 2-[4'-диметиламіностирил]-6-нітро-1,3,3-триметил-3Н-індолію (6НІС).		556	10,0
Хлорид 2-[4'-диметиламіностирил]-5,7-дибром-1,3,3-триметил-3Н-індолію (ДБІС).		550	8,3
Хлорид 2-[4'-диметиламіностирил]-5-родано-1,3,3-триметил-3Н-індолію (РІС).		568	7,7
Хлорид 2-[4'-диметиламіностирил]-5-феніл-1,3,3-триметил-3Н-індолію (ФІС).		548	7,1
Хлорид диіндомонотеинціаніну (ММЦ).		430	1,39
Хлорид диіндокарбоціаніну. Астрафлосин ФФ (ДІК).		538	14,2
Хлорид диіндодикарбоціаніну (ДІДК).		644	18,2
Хлорид диіндотрикарбоціаніну (ДІТК).		748	13,4

1	2	3	4
Хлорид [5,7-дибром-1,3,3-триметил-3Н-індолій-2]-[1',3',3'-триметил-3'Н-індолій-2']-триметинціаніну (БІК).		544	14,7
Хлорид [5-феніл-1,3,3-триметил-3Н-індолій-2]-[1',3',3'-триметил-3'Н-індолій-2']-триметинціаніну (ФІК).		549	9,2
Хлорид [5-тіоціанато-1,3,3-триметил-3Н-індолій-2]-[1',3',3'-триметил-3'Н-індолій-2']-триметинціаніну (РІК).		551	15,1
Хлорид [5-нітро-1,3,3-триметил-3Н-індолій-2]-[1',3',3'-триметил-3'Н-індолій-2']-триметинціаніну (5НІК).		560	10,0
Хлорид [6-нітро-1,3,3-триметил-3Н-індолій-2]-[1',3',3'-триметил-3'Н-індолій-2']-триметинціаніну (6НІК).		536	15,6
Хлорид [5-нітро-1,3,3-триметил-3Н-індолій-2]-[5',7'-дибром-1',3',3'-триметил-3'Н-індолій-2']-триметинціаніну (5НБІК).		563	9,7
Хлорид [6-нітро-1,3,3-триметил-3Н-індолій-2]-[5',7'-дибром-1',3',3'-триметил-3'Н-індолій-2']-триметинціаніну (6НБІК).		541	12,6

1	2	3	4
Хлорид [5-феніл-1,3,3-триметил-3Н-індолій-2]-[5',7'-ди-бром-1',3',3'-триметил-3'Н-індолій-2']-триметинціаніну (ФБІК).		557	12,2
Хлорид [5-нітро-1,3,3-триметил-3Н-індолій-2]-[5'-нітро-1',3',3'-триметил-3'Н-індолій-2']-триметинціаніну (5НІКС).		533	15,6
Хлорид [6-нітро-1,3,3-триметил-3Н-індолій-2]-[6'-нітро-1',3',3'-триметил-3'Н-індолій-2']-триметинціаніну (6НІКС).		575	17,4
Хлорид [5-тіоціанато-1,3,3-триметил-3Н-індолій-2]-[5'-тіоціанато-1',3',3'-триметил-3'Н-індолій-2']-триметинціаніну (5РІКС).			

Основні характеристики поверхнево-активних речовин, використаних для стабілізації іонних асоціатів

Технічна назва	Склад і формула	% основної речовини	Клас	ККМ
Карбоксиметилцелюлоза; КМЦ	$[C_6H_7O_2(OH)_{3-m}(OCH_2COONa)_m]_n$ $m=1-3; n=500-570$		НПАР	
ОП-10	моноалкілфеніловий ефір поліетиленгліколю на основі полімердистилляту $C_nH_{2n+1}C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$; $n=8-10; m=10-11$	99	НПАР	0,1 г/л
Полівініловий спирт; ПВС	$CH_3CH(OH)[CH_2-CH(OOCH_3)]_n-$ $CH_2CH(OH)CH_3$	95	НПАР	
Поліетиленгліколь; ПЕГ-115		99	НПАР	
Сульфонол	натрію алкілбензенсульфонати - $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na; n=12-18$	80	АПАР	1,9 г/л
Цетилпіридинію бромід; ЦПБ	гексадецилпіридинію бромід $[C_nH_{2n+1}NC_5H_5]Br$	98	КПАР	
Цетилпіридинію хлорид; ЦПХ	гексадецилпіридинію хлорид $[C_nH_{2n+1}NC_5H_5]Cl$	98	КПАР	0,045%

2.2. Методика експерименту та використана апаратура

Дослідження оптичних та протолітичних властивостей нових ціанінових барвників проводили в широкому інтервалі кислотності від 18 моль/л H_2SO_4 до рН 14. Попередньо вивчали стійкість забарвлення розчинів барвників у часі та зворотність переходу однієї форми барвника в іншу згідно методик [190, 191].

Реакцію утворення та екстракції іонних асоціатів проводили при температурі 291-293 К.

У градуйовані пробірки з притертими пробками вводили 0,1-0,2 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М розчину відповідних аніонів (WO_4^{2-} , ReO_4^- , ClO_4^- , MoO_4^{2-}), 0,1-1,0 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М розчину барвника, 0-3,5 мл органічного розчинника, який добре змішується з водою (ацетон, діоксан, диметилформамід, ацетонітрил, диметилсульфоксид), створювали необхідну кислотність та іонну силу і доводили об'єм дистильованою водою до 5 мл. Доливали рівний об'єм екстрагенту (органічного розчинника чи суміші розчинників, які не змішуються з водою). Пробірки закривали і перемішували фази на протязі 0,1-3,0 хвилин. Після розділення фаз екстракти відділяли, переносили у центрифужні пробірки, центрифугували і вимірювали оптичну густину на фотоколориметрі з відповідним світлофільтром чи на спектрофотометрі при λ_{max} .

При безекстракційному визначенні отриманий іонний асоціат стабілізували введенням розчину поверхнево-активної речовини або відділяли центрифугуванням(фільтруванням) і розчиняли в полярних органічних розчинниках, а потім фотометрували.

Паралельно проводили контрольний дослід - без досліджуваного аніону.

Оптичні густини визначали на фотоколориметрі КФК-2МП, а спектри світлопоглинання - на спектрофотометрах СФ-10, СФ-46, Spekol-10 та Spekol-11 в кварцових кюветах в межах 230-760 нм. В якості розчинів

порівняння використовували відповідний розчинник. Інфрачервоні спектри виділених іонних асоціатів реєстрували на ІКС-29 в межах 400-4000 cm^{-1} . Спектри ПМР одержали на VARIAN VXR-300 (внутрішній стандарт ТМС).

Кислотність середовища контролювали за допомогою рН-метра рН-121 чи універсального іономіра ЭВ-74 зі скляним електродом. В якості електрода порівняння використовували хлорсрібний електрод ЕВЛ-1МЗ.

Центрифугування проводили за допомогою центрифуги ЦЛК-1.

При необхідності розчини термостатували за допомогою термостату УТУ-4.

Квантовохімічні розрахунки розподілу заряду в молекулах барвників проводили методом МО ЛКАО в напівемпіричному валентному наближенні MNDO з параметризацією AM1 та PM3 [192]. Проводилася повна оптимізація геометрії молекул барвників.

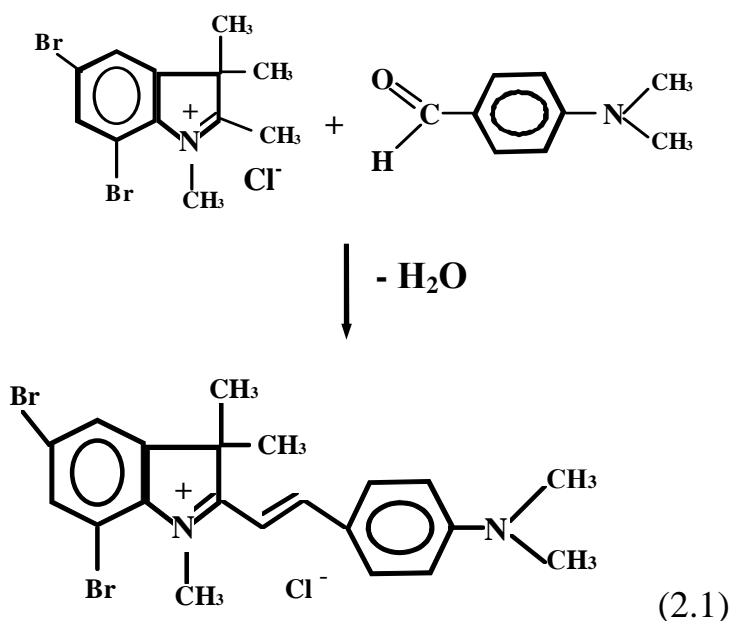
2.3. Одержання та ідентифікація барвників

Основні барвники (ОБ) широко використовують при фотометричному та екстракційно-фотометричному визначенні мікрокількостей елементів та органічних речовин [193 – 197]. Традиційні для таких методів трифенілметанові та родамінові барвники все більше витісняються порівняно новим класом реагентів - ціаніновими барвниками (ЦБ), серед яких важливе місце займають похідні 1,3,3-триметил-3Н-індолію [198, 199].

Відомо декілька робіт, які направлені на одержання та дослідження нових ціанінових барвників, вияву певних закономірностей зміни властивостей при заміні певних структурних фрагментів та можливого прогнозування їх властивостей. Однак, на жаль, одержати однотипні барвники з різними замісниками в тому чи іншому положенні виявилось непростим завданням.

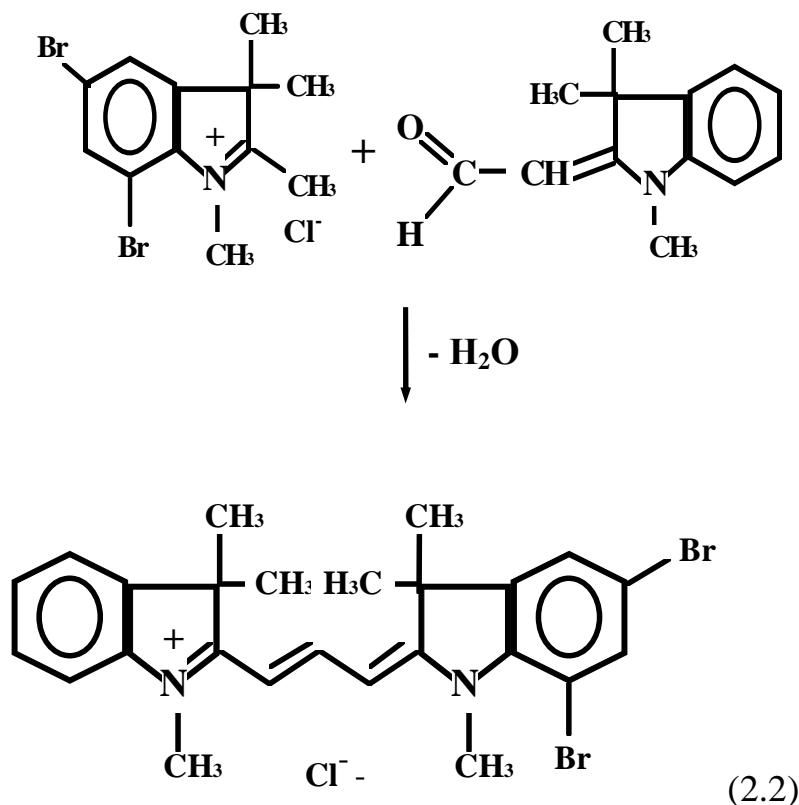
Завдяки роботам Толмачева А.О. із співробітниками [200-202] стало можливим введення різних замісників у 5, 6 та 7 положення ароматичного циклу основи Фішера. Ця основа являється вихідною речовиною для одержання багатьох барвників, зокрема, для таких відомих реагентів, як астрафлосин ФФ та базакрил брильянтовий червоний. Такий підхід дозволив одержати їх 5 та 6 нітропохідні, які виявилися високочутливими реагентами для екстракційно-фотометричного визначення Co, Pd та деяких інших елементів [203].

Синтез стирилових барвників проводили конденсацією еквімолярних кількостей парадиметиламінобензальдегіду та відповідної четверинної солі в безводному оцтовому ангідриді (при необхідності добавляли триетиламін чи піридин) по схемі 2.1:



Конденсацію проводили кип'ятінням реакційної суміші в грушеподібній колбі із зворотнім холодильником протягом 1-5 хвилин. Колбу охолоджували, добавляли 1/3 від загального об'єму дистильованої води для гідролізу залишкового оцтового ангідриду. Одержаний барвник осаджували диетиловим ефіром, а в деяких випадках додатково висолювали насиченим розчином KCl. Кристалики барвника відфільтровували, промивали диетиловим ефіром, бенzenом та перекристалізовували з ацетону, пропанолу чи метанолу.

Несиметричні карбоціаніни одержували конденсацією альдегіду Фішера чи його 5,7-дибромпохідного з відповідними четвертинними солями в еквімолярних співвідношеннях (схема 2.2):



Синтез, виділення та очистку барвників здійснювали аналогічно.

Симетричні карбоціаніни одержували конденсацією відповідних четвертинних солей з о-мурашинним ефіром (карбоціаніни), тетраетоксіпропаном чи солянокислим анілідом малонового диальдегіду (дикарбоціаніди), хлоридом дианіла глутаконового диальдегіду (трикарбоціаніни) в середовищі безводного оцтового ангідриду в присутності триетиламіну [204].

Отримані барвники додатково очищали методом перекристалізації. Чистоту їх перевіряли хроматографічно у тонкому шарі на пластинках "Silufol UV-254", використовуючи в якості рухомої фази суміш бутанол:оцтова кислота:вода (4:1:5). Ідентифікацію барвників проводили за допомогою електронної та ПМР спектроскопії.

При використуванні основних барвників у фотометрії, важливу роль відіграє природа протиіону (аніону). Тому важливо, в якій формі знаходиться реактивний препарат того чи іншого основного барвника.

Відомо, що основні ціанінові барвники найлегше одержувати у вигляді тозілатних, перхлоратних чи іодидних солей. Однак, такі солі володіють значною гідрофобністю, а, отже, обмеженою розчинністю у воді. Крім того, вони можуть сильно вилучатися багатьма органічними розчинниками, що суттєво збільшує значення “контрольного досліду” і відповідно погіршує метрологічні характеристики методу. Цього небажаного ефекту можна позбутися, замінюючи протиіон (аніон) на менш гідрофобні: Cl^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- та ін. Один із шляхів такої заміни - використання сильноосновних аніонітів у динамічних умовах [205]. Але такий метод не завжди приводить до бажаного результату.

Нами запропонований варіант використання сильноосновних аніонітів в хлоридній формі у статичних умовах. Методика наступна: у конічну колу Ерленмеєра об'ємом 100-150 мл поміщається точна наважка йодидної (перхлоратної, тозілатної...) солі ціанінового барвника, 5-10 г аніоніту у хлоридній формі, доливається 50-60 мл дистильованої води, вставляється магнітний стержень у поліетиленовій ізоляції; колба ставиться на магнітну мішалку і перемішується на протязі 5-10 годин (з часом спостерігається зростання забарвлення розчину). Після цього розчин фільтрують у мірну колбу, аніоніт змивають дистильованою водою і об'єм доводять до мітки.

Інший спосіб заключається у наступному. При наявності четвертинної солі у вигляді перхлорату чи тозілату її можна перевести у основу, обробивши концентрованим розчином гідроксиду натрію і екстрагувати в диетиловий ефір чи гексан. Одержані екстракти переносять у реакційний посуд (колбу) і відганяють розчинник на водяній бані. Із одержаної основи можна одержати барвник, як описано вище (схеми 2.1, 2.2). Додаючи відповідну кислоту перед стадією висолювання, одержуємо барвник, у вигляді зручної для подальшого

використання солі. Правда, вихід барвника при цьому може бути дещо менший від теоретичного.

Висновки до розділу 2

Описано методику і техніку експерименту, використану апаратуру, способи приготування вихідних розчинів, синтезу, очистки та ідентифікації нових ціанінових барвників, наведені їхні назви та структурні формули.

РОЗДІЛ 3

СТАН ДОСЛІДЖЕНИХ БАРВНИКІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Форма існування реагенту в розчині являється одним із найважливіших передумов проходження тих чи інших хімічних реакцій. Це справджується і у випадку використання ціанінових барвників (ЦБ) як реагентів для фотометричного та екстракційно-фотометричного визначення елементів у вигляді іонних асоціатів (ІА). Тому всебічне дослідження ЦБ являється необхідною передумовою можливості їх ефективного використання.

3.1. Квантовохімічне вивчення розподілу заряду у молекулах ціанінових барвників

Квантовохімічне вивчення електронної будови ЦБ може стати компасом для пошуку нових реагентів із бажаними властивостями. Адже якраз розподіл локальних зарядів має відповідати за протолітичні, асоціативні, агрегаційні властивості цих сполук, а отже, за здатність утворювати іонні асоціати та екстрагуватися.

У роботах [206 – 208] наведені результати квантовохімічних розрахунків електронної будови трифенілметанових та родамінових барвників по простому методу МО ЛКАО по методу Паризена-Парра-Попла (ППП). На основі розрахунків показано [209], що ступінь адсорбції триарилметанових барвників екстремально залежить від величини заряду на ділянці агрегації катіону барвника, а також використані для виявлення найбільш вірогідних ділянок триарилметанових барвників, до яких приєднується аніон (центра асоціації) [210].

В роботі [211] показано, як впливає частка позитивного заряду на атомах нітрогену в катіонних барвниках на основність цих реагентів і на їх реакційну здатність на поліакрилонітрильному волокні.

Розрахована електронна будова триметинціанінових барвників на основі бензімідазолу [212]. Показано, що введення електродонорного замісника в поліметиновий ланцюг призводить до значного зменшення від'ємного заряду на атомах карбону і тим самим до зниження основності барвників. На жаль, не приведені хіміко-аналітичні властивості, в т.ч. спектрофотометричні характеристики і тому важко судити про перспективність застосування цих реагентів в аналітичній хімії.

Авторами роботи [213] вивчена електронна будова симетричних ціанінових барвників та стирилів по простому методу молекулярних орбіталей Хюкеля. Проте не враховувались алкільні замісники у атомів нітрогену гетерозалишків. Знайдені деякі кореляційні залежності між розподілом зарядів у барвниках і їх реакційною здатністю.

У роботі [214] наводиться розподіл зарядів у трьох стирилових барвниках індоленінового ряду по методу CNDO.

Вдосконалення квантово-хімічних методів розрахунку електронної будови складних органічних молекул вимагає складного математичного апарату та потужних ЕОМ. Одними із поширених методів квантової хімії є методи AM1 та PM3.

Відсутність у літературі даних про розподіл заряду у гетарилзаміщених ціанінових барвниках і наявність пакету програм, який дозволяє провести квантово-хімічні розрахунки методами AM1 та PM3 наштовхнуло нас розрахувати електронні будови цих барвників. Розрахунки проводили з повною оптимізацією структури ЦБ. На рис.3.1 та рис. 3.2 наведено розподіл електронної густини у катіонах стирилових та карбоціанінових барвників відповідно. Про виявлені кореляції між електронною будовою та властивостями барвників буде йти мова розділах 3.2 та 4 при обговоренні протолітичних властивостей ціанінових барвників та стійкість іонних асоціатів ренію з дослідженими барвниками.

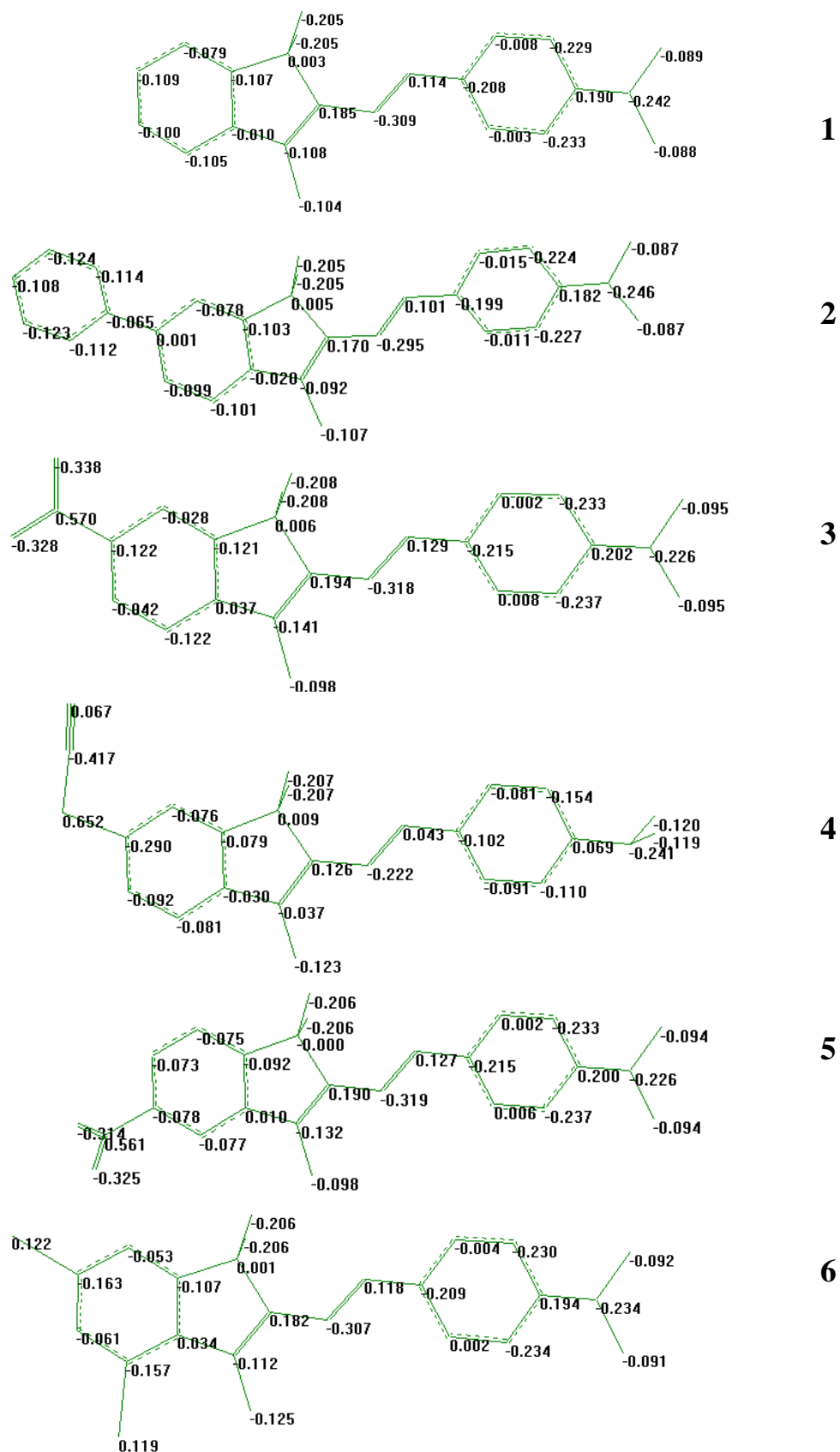


Рис. 3.1. Розподіл заряду в катіонах ціанінових барвників стрілового ряду.

1 – ББЧ; 2 – ФІС; 3 – 5НІС; 4 – РІС; 5 - 6НІС; 6 – ДБІС.

3.2. ПМР-спектри

Для дослідження будови органічних речовин високоінформативними

Таблиця 3.3

Спектри ПМР барвників ББЧ та ФІС

Барвник	Розчинник	Хімічні зсуви сигналів в спектрах (δ), м.д., І, Гц
ББЧ	ДМСО-D6	1,75 с (6H, 2CH ₃); 3,17 с (6H, 2CH ₃); 3,98 с (3H, NCH ₃); 6,89, 8,09 2g (4H, C ₆ H ₄ NMe ₂ , 9,0); 7,28 g (1H, CH=, 16,2); 7,45 – 7,58 м (2H, C ₆ H ₄); 7,71, 7,78 2g (2H, C ₆ H ₄ , 7,2); 8,31 g (1H, CH=, 15,9)
	CF ₃ COOD	1,92 с (6H, 2CH ₃); 3,54 с (6H, 2CH ₃); 4,29 с (3H, NCH ₃); 7,64 – 7,82 м (5H, CH=, C ₆ H ₄); 7,93, 8,18 2м (4H, C ₆ H ₄ NMe ₂ , 9,0); 8,37 g (1H, CH=, 18,0)
ФІС	ДМСО-D6	1,98 с (6H, 2CH ₃); 3,56 с (6H, N(CH ₃) ₂); 4,32 с (3H, NCH ₃); 7,62 – 7,99 м (8H, C ₆ H ₅ , C ₆ H ₃ ; 2H, C ₆ H ₄ NMe ₂ ; 1H, CH=); 8,20 g (2H, C ₆ H ₄ NMe ₂ , 13,2); 8,39 g (1H, CH=, 24,9)
	CF ₃ COOD	1,82 с (6H, 2CH ₃); 3,17 с (6H, N(CH ₃) ₂); 3,56 с (6H, N(CH ₃) ₂); 4,32 с (3H, NCH ₃); 6,89, 8,09 2g (4H, C ₆ H ₄ NMe ₂ , 13,5); 7,28 g (1H, CH=, 23,4); 7,46 с (1H, C ₆ H ₃); 7,42 – 7,56, 7,75 – 7,89 2м (1H, C ₆ H ₃ ; 5H, C ₆ H ₅); 8,13 м (1H, C ₆ H ₃); 8,34 g (1H, CH=, 23,4).

є методи ядерного магнітного резонансу, зокрема, ПМР. ПМР спектроскопія придатна для дослідження розчинів органічних речовин з концентрацією понад 10^{-3} моль/л [215]. В зв'язку з цим хімічні зсуви протонів вдалось прослідкувати для розчинів барвників у органічних

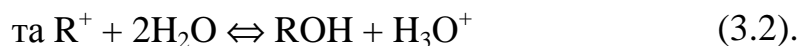
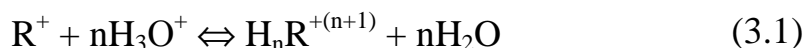
розчинниках – ДМСО- D_6 та CF_3COOD . Як приклад досліджували два барвника – ББЧ та ФІС. Дані барвники порівняно легко протонуються і тому нам вдалося одержати ПМР-спектри як однозарядної форми (у ДМСО- D_6), так і протонованої їх форми (у CF_3COOD) (табл. 3.3).

Із спектрів ПМР випливає, дані барвники являються транс-ізомером по відношенню до подвійного зв'язку поліметинового ланцюгу. Барвники у CF_3COOD має дещо іншу структуру, як у ДМСО- D_6 . Про це говорить сильне зміщення протонів CH_3 – групи у 3 положенні індолієвого циклу, диференціація розщеплень протонів в α -положенні до атому нітрогену аміногрупи зникла (проявляється мультиплетом). Сильний зсув протонів поліметинового ланцюга в слабе поле свідчить про хіноїдну структуру в молекулі або прояв дейтерованої аміногрупи.

3.3. Спектрофотометричні та протолітичні властивості ціанінових барвників у водних розчинах

В роботах [191, 203, 205, 213, 214] вивчено основні спектрофотометричні та протолітичні характеристики деяких ціанінових барвників. Показано, що вихід реакційноздатної форми барвника в основному залежить від стійкості до протолітичних, окисно-відновних та агрегативних перетворень. При цьому введення деяких замісників у 5 чи 6 положення індолієвого циклу призводить до покращення хіміко-аналітичних характеристик ціанінових барвників [203].

Нами досліджені раніше неописані в літературі гетарилзаміщені основні (катионні) ціанінові барвники. Дані барвники в нейтральному та слабкокислому середовищі володіють інтенсивним забарвленням з максимумом поглинання при 535-565 нм, яке зникає у сильнокислому та лужному середовищах. Це, вірогідно, зв'язано з процесами протолізу, які можна описати рівняннями:



Рівновага (3.1) характеризує основні властивості барвника і описує процес протонування, а рівновага (3.2) - кислотні властивості. Тоді константа протонування рівна:

$$K_{\text{пр}} = \frac{[H_nR^{+(n+1)}]}{[R^+][H_3O^+]^n} \quad (3.3),$$

а константа гідролізу рівна:

$$K_r = \frac{[ROH] \cdot [H_3O^+]}{[R^+]} \quad (3.4).$$

Для визначення констант цих рівноваг ставили серії дослідів, в яких по чергово міняли кислотність середовища від рН 14 до 18 М H_2SO_4 . Оскільки мали справу з забарвленими речовинами, то зручним методом кількісної оцінки проходження того чи іншого процесу був спектрофотометричний.

Для прикладу на рис. 3.3 показаний вплив кислотності середовища на спектри поглинання ФІС. Як видно, в інтервалі рН 3-10 у водному розчині домінує однозарядний катіон ФІС з максимумом поглинання при 548 нм. При збільшенні кислотності середовища проходить протонування однозарядної форми, що супроводжується гіпсохромним зсувом максимуму поглинання до 410 нм. У лужному середовищі при рН > 10 спостерігається гідроліз барвника. Максимум поглинання гідролізованої форми зсунутий у короткохвильову область ($\lambda_{\text{max}} = 330$ нм). Оптична густина гідролізованої форми барвника нестійка і через певний час спостерігається поява осаду. В інтервалі кислотності рН = 0,5-10,0 ФІС

існує в двох рівноважних формах, про що свідчить ізобестична точка при $\lambda=463$ нм.

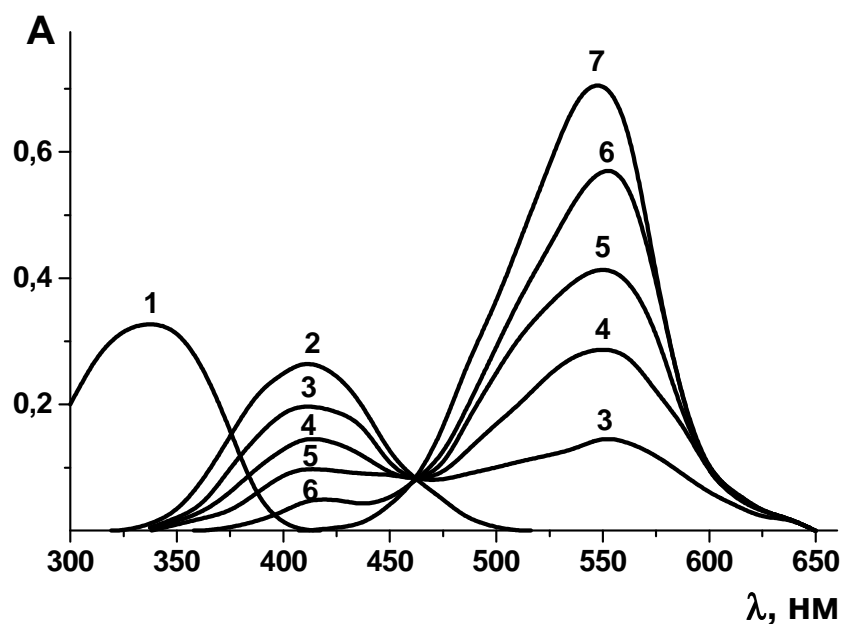


Рис. 3.3. Спектри поглинання $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л розчину ФІС в залежності від кислотності середовища: 1 – рН 12; 2 – рН 0,5; 3 – рН 1,4; 4 – рН 1,8; 5 – рН 2,2; 6 – рН 2,6; 7 – рН 3,0-10,0.

Значення показника константи протонування чи гідролізу чисельно рівне значенню рН, при якому спостерігається перехід однозарядної форми барвника у протоновану чи гідролізовану на 50% ($\text{pH}_{1/2}$). Оскільки в більшості випадків доцільно використовувати барвники в кислих розчинах, то в подальшому будемо використовувати саме константи протонування.

Після логарифмування та відповідних перетворень рівнянь (3.3) та (3.4) можна записати:

$$\lg K_{\text{np.}} = \lg \frac{[\text{H}_n \text{R}^{n+1}]}{[\text{R}^+]} - n \cdot \text{pH} \quad (3.5)$$

$$\lg K_{\text{r}} = \lg \frac{[\text{ROH}_n^{1-n}]}{[\text{R}^+]} - n \cdot \text{pH} \quad (3.6)$$

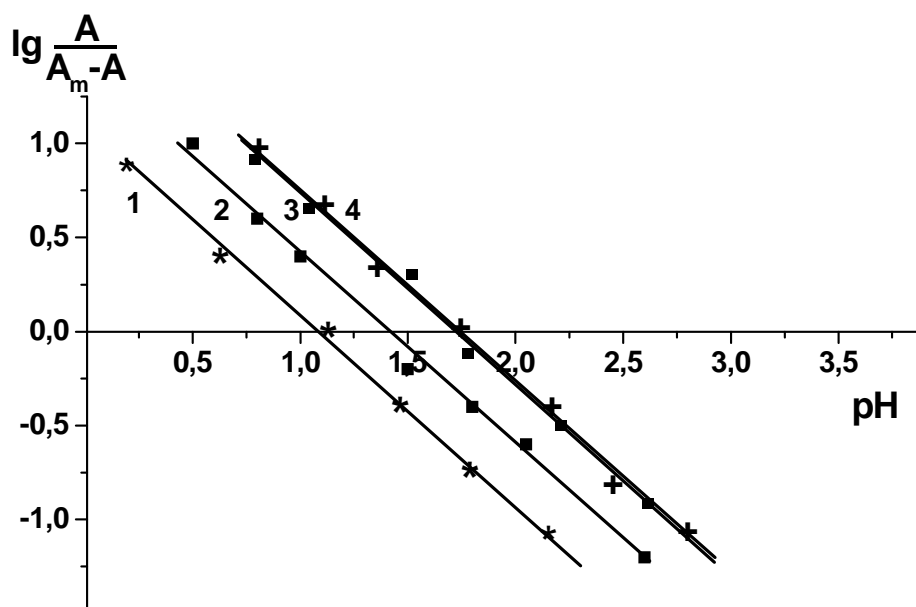


Рис.3.4. Ілюстрація до визначення числа приєднаних протонів та констант протонування стирилових барвників графічним методом.

1 – РІС; 2 – ББЧ; 3 – ФІС; 4 – ДБІС.

При врахуванні функції кислотності Гаммета (H_0) [216] одержимо

$$\lg K_{\text{пр.}} = \lg \frac{[H_n R^{n+1}]}{[R^+]} - n \cdot H_0 \quad (3.7)$$

Будуючи графічні залежності H_0 (рН) = $f\left(\lg \frac{A}{A_{\text{max}} - A}\right)$, за кутом

нахилу отриманих прямих визначали число приєднаних протонів чи гідроксильних груп $n = \text{tg } \alpha$. На рис. 3.4 наведені отримані залежності для стирилових барвників. Карбоціанінові барвники протонуються значно важче (рис. 3.5).

Можна побачити, що тангенс кута нахилу одержаних прямих для всіх досліджених барвників близький до одиниці. Отже, можна вважати, що протонування ціанінових барвників супровожується приєднанням

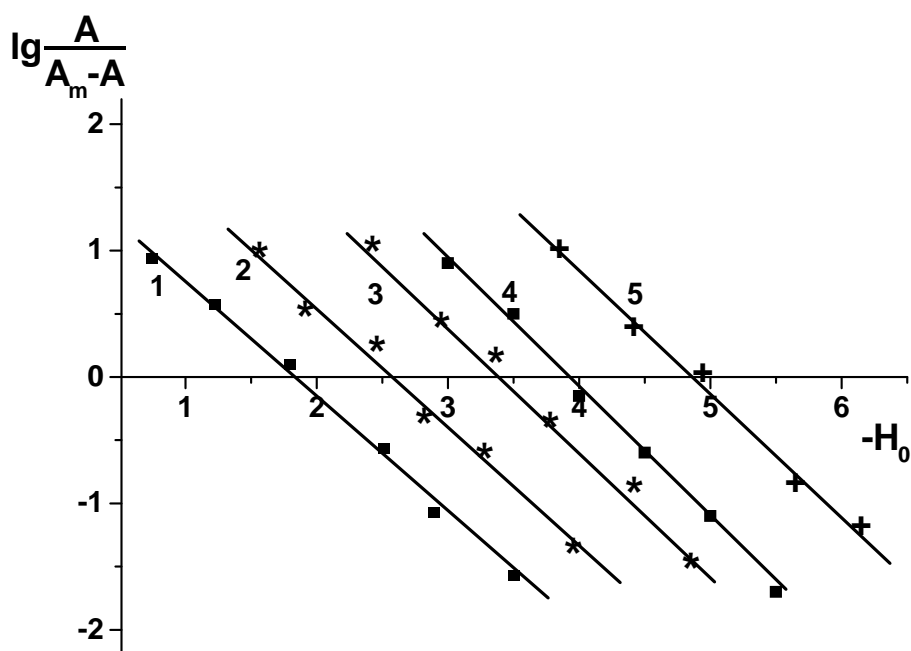


Рис.3.5. Визначення числа протонів, що беруть участь при переході деяких барвників у протоновані форми

1 – АФ; 2 - ДБІК; 3 – 5НІК; 3 – 5НБІК; 5 –5НІКС.

одного протону. Константи протонування та гідролізу барвників визначали розрахунковим та графічним методами [217, 218]. Для розрахунків використовували рівняння (3.6, 3.7). Знайдені значення $pK_{пр.}$ та $pK_{г.}$ наведені у табл. 3.4. Як видно, ЦБ характеризуються високою стійкістю до протолітичних перетворень ($\Delta pK = 8 \div 15$).

За зменшенням здатності до протонування гетарилзаміщені стирили можна розмістити в ряд $5НІС < 6НІС < РІС < ББЧ < ДБІС < ФІС$. Введення в індолінове ядро електроноакцепторних замісників ($-NO_2$, $-SCN$) призводить до зменшення основності барвників і тим самим, більшої стійкості до атаки протонів. Причому нітрогрупа у 5-му положенні сприяє більший вплив, ніж у 6-му. А введення таких електронодонорних замісників, як фенільна група, призводить до збільшення основності. Квантово-хімічні розрахунки розподілу заряду в молекулі барвників,

Таблиця 3.4

Основні спектрофотометричні та протолітичні характеристики ЦБ

Барвник	λ_{max}			$\varepsilon \cdot 10^{-4}$			$pK_{\text{пр.}}$	$pK_{\text{гид.}}$
	R^+	HR^{2+}	ROH	R^+	HR^{2+}	ROH		
ББЧ	537	382	290	6,6	2,6	1,9	1,43	12,20
6НІС	556	371	-	10,0	3,3	-	0,70	11,85
5НІС	580	380	-	9,9	3,4	-	0,31	11,80
ДБІС	550	375	350	8,3	2,4	4,0	1,75	11,10
ФІС	548	410	330	7,1	2,5	3,2	1,75	10,10
РІС	568	375	349	7,7	2,3	2,8	1,10	11,70
АФ	538	325	345	14,3	3,2	2,9	-1,81	13,60
6НІК	536	-	-	15,6	-	-	-3,46	11,80
5НІК	560	-	-	10,0	-	-	-3,48	11,80
ДБІК	544	323	343	14,7	2,7	-	-2,63	12,95
ФІК	549	350	348	9,2	2,0	2,46	-2,49	12,80
РІК	551	338	325	15,1	2,3	1,4	-2,74	11,60
6НБІК	541	320	-	12,6	2,6	-	-3,42	11,45
5НБІК	563	333	-	9,7	2,4	-	-3,95	12,05
ФБІК	557	338	340	12,2	2,1	2,7	-2,86	12,40
6НІКС	533	336	340	17,4	3,1	3,1	-4,46	12,00
5НІКС	575	320	-	15,6	-	-	-4,90	11,25
РІКС	550	333	-	15,5	-	-	-3,49	11,30

свідчать, що максимальні позитивні заряди зосереджені на 2-С атомі індолієвого циклу (0,126 – 0,194). Можна очікувати, що якраз цей атом буде брати участь у процесі гідролізу. Найбільший від'ємний заряд зосереджений на атомі нітрогену аміногрупи (стирили: -(0,226-0,246)) та α -С атомі поліметинового ланцюга (-(0,222-0,324)). Враховуючи ці результати, а також дані спектроскопії ПМР барвників в дейтерованих

трифтороцтовій кислоті та ДМСО, можна стверджувати про переважне приєднання протону до α -С атому поліметинового ланцюгу (симетричні карбоціанінові барвники) чи атому нітрогену аміногрупи (несиметричні стирилові барвники). Про реальність такого механізму свідчать і виявлені кореляції між величиною заряду на реакційних центрах і pK протонування барвників (рис. 3.6).

Найбільший позитивний заряд зосереджений на С-2 атомі індолієвого

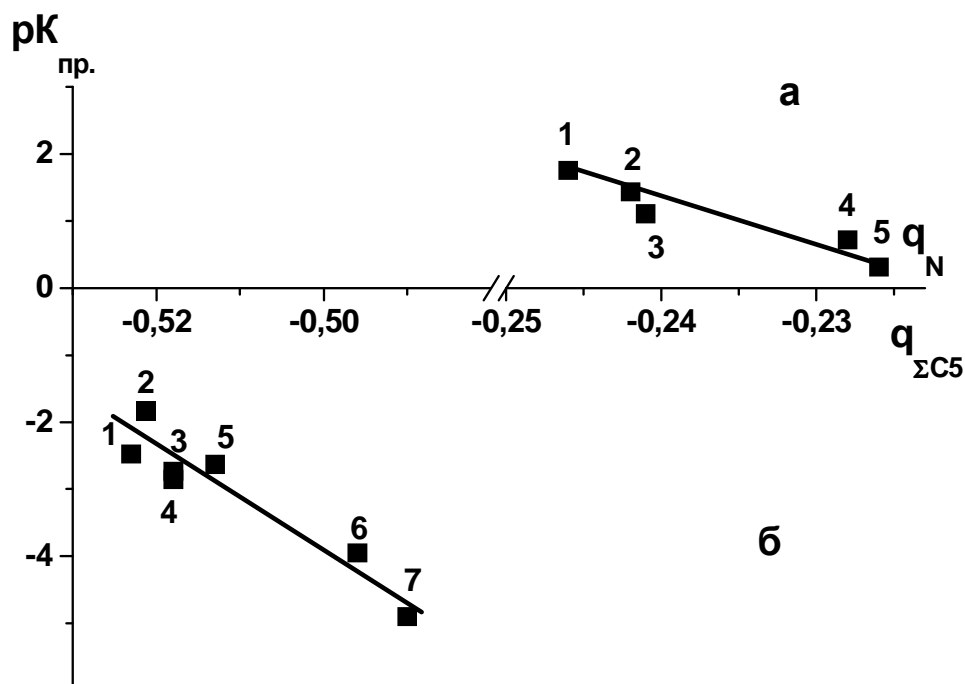
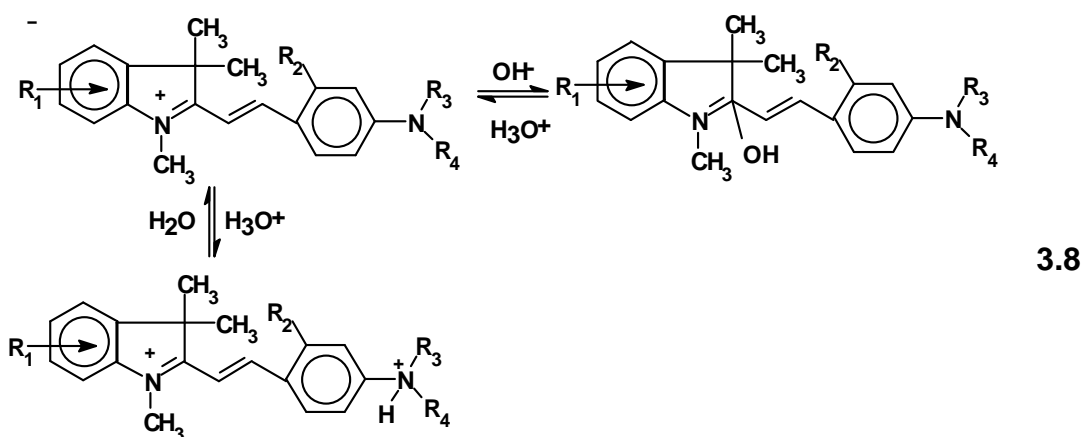


Рис. 3.6. Залежність $pK_{\text{пр.}}$ ціанінових барвників від величини заряду: а – на атомі нітрогену p -аміногрупи: 1–ФІС; 2–ББЧ; 3–РІС; 4–6НІС; 5–5НІС; б – сумарного заряду на атомах карбону на поліметинового ланцюгу: 1 - ФІК; 2 - АФ; 3 - ДБІК; 4 - ФІК; 5 - ФБІК; 6 - 5НБІК; 7 - 5НІКС.

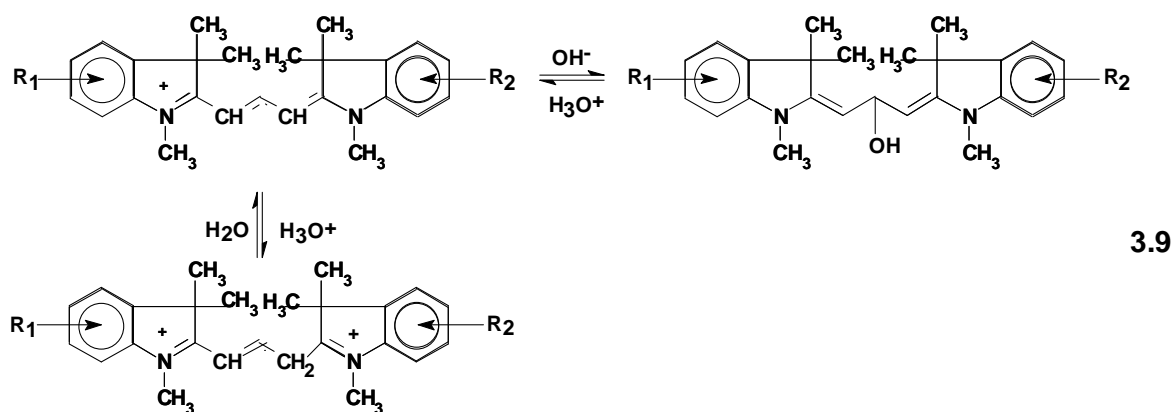
циклу (стирили) та β -карбоновому атомі поліметинового ланцюга (карбоціаніни). Отже, цей атом і буде найбільш вірогідним центром нуклеофільної атаки, і саме до цього атому буде приєднуватися гідроксильна група.

Таким чином, протолітичні перетворення ціанінових барвників можна записати у вигляді:

- для стирилових барвників (схема 3.8):



- для карбоціанінових барвників (схема 3.9):



Дослідження спектрів світлопоглинання водних розчинів більшості барвників різної концентрації свідчить про відсутність значної різниці у їх формі та інтенсивності. Як правило, спектри світлопоглинання одержані через 1-2 доби, ідентичні спектрам поглинання мономерної форми. Зменшення інтенсивності забарвлення деяких барвників викликане переходом їх в осад. Таким чином встановлено, що для більшості не характерна “специфічна” агрегація – димеризація, тримеризація (полімеризація), як для деяких барвників інших класів [219].

Досліджені ціанінові барвники в значно меншій мірі здатні до агрегації в порівнянні з трифенілметановими, родаміновими, тіазіновими барвниками. Завдяки цьому реакції комплексоутворення ІА можна проводити в середовищах з високим сольовим фоном, а також використовувати розчини барвників відносно високої концентрації.

Висновки до розділу 3

Синтезовано та досліджено протолітичні та спектрофотометричні характеристики нових ціанінових барвників. Дані квантово-хімічних розрахунків та спектроскопії ПМР свідчать про наступні можливі механізми їх протонування: стирилових барвників – переважно по атому нітрогену п-амінофенільного фрагменту, а карбоціанінових барвників - по α -С атому поліметинового ланцюга. Найбільший позитивний заряд зосереджений на С-2 атомі індолієвого циклу (стирили) та β -карбоновому атомі поліметинового ланцюга (карбоціаніни). Отже, ці атоми і будуть найбільш вірогідними центрами нуклеофільної атаки і приєднання гідроксильної групи.

Встановлена кореляційна залежність між величиною заряду на атомі нітрогену аміногрупи (для стирилових барвників) і сумарного заряду на атомах карбону поліметинового ланцюгу (карбоціаніни) та рК протонізації відповідних барвників, що дозволяє прогнозувати властивості нових барвників.

Досліджені барвники характеризуються високою стійкістю до протолітичних перетворень ($\Delta pK = 8 \div 15$) та високою інтенсивністю забарвлення ($\epsilon = (6,6 - 17,4) \cdot 10^4$). Для більшості із них, не характерна “специфічна” агрегація – димеризація, тримеризація (полімеризація), як для барвників інших класів.

РОЗДІЛ 4

РЕАКЦІЇ ВЗАЄМОДІЇ РЕНІЮ (VII) ТА ВОЛЬФРАМУ (VI) З ЦІАНІНОВИМИ БАРВНИКАМИ У ВОДНІЙ ФАЗІ

Сучасна теорія розчинів електролітів, основні положення якої були сформульовані Дебаєм та Хьюккелем, стверджує, що іони оточені іншими іонами у вигляді сфери; останні постійно обмінюються своїми місцями з іншими іонами. У такій статичній сфері (іонній атмосфері) всі іони рівноцінні і в той же час кожен центральний іон входить до складу іонної атмосфери якого-небудь іншого іону [220].

Ця картина ще більше ускладнюється, оскільки кожен іон у розчині знаходиться у постійній взаємодії з молекулами розчинника і у тій чи іншій мірі сольватований (для водних розчинів – гідратований).

В свою чергу, як молекули розчинника впливають на розчинені іони, так само, останні впливають на поведінку та властивості як розчинника, так і розчину. А, отже, всі іони, що знаходяться у водному розчині, залежно від заряду та геометрії, впливають на гідратну оболонку і на саму структуру води. Оскільки різні іони мають різний радіус та заряд, то вони по різному будуть впливати на структуру води. Так, іони Li^+ , Na^+ , F^- , Cl^- закріплюють структуру води, має місце позитивна гідратація, і вони відносяться до структуроутворюючих іонів. В свою чергу іони ClO_4^- , ReO_4^- руйнують структуру води, має місце негативна гідратація, тому їх відносять до структуроруйнуючих [221, 222].

4.1. Умови осадження та фотометричного визначення ренію (VII) ціаніновими барвниками

Нами виявлено, що ціанінові барвники з різними аніонами (в якості протиіонів), у водних розчинах мають різну розчинність. Так, при додаванні до розчину хлоридної солі ціанінових барвників перренат-іонів певної концентрації спостерігалася поглиблення кольору розчину з

наступним помутнінням та появою осаду. Ці факти свідчать про утворення у водній фазі іонних асоціатів ReO_4^- з катіонами ЦБ [223, 224].

Детально досліджено часові, концентраційні та інші умови протікання цього процесу з різними барвниками та аніонами. Як видно із рис. 4.1, 4.2 при концентрації перренат-іонів понад $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л спостерігається помітне зменшення оптичної густини водного розчину КР2С за рахунок появи осаду ІА ренію(VII). При зменшенні концентрації барвника гранична концентрація перренат-іонів (початок осадження ІА) закономірно зсувається в область більших концентрацій. Причому, у всіх випадках є інтервал, в якому спостерігається практична прямолінійна залежність оптичної густини розчинів від концентрації ReO_4^- - іонів (рис. 4.2). Рівноважну концентрацію барвника можна знайти з оптичної густини розчину, знаючи його молярний коефіцієнт світлопогінання. Добуток рівноважних концентрацій іонів є сталою величиною для певного ІА (L_{IA}). Так, для ІА ренію (VII) з КР2С L_{IA} становить $7,5 \cdot 10^{-7}$ (на фоні 0,2 моль/л MgSO_4).

Якщо осад ІА відцентрифугувати та розчинити в полярному органічному розчиннику (ацетон, диметилформамід, диметилсульфоксид, етиловий спирт та ін.), то залежності між оптичною густиною водного розчину ББЧ та органічного розчину ІА близькі до дзеркально-симетричної.

Принципово іншим є вплив таких аніонів, як NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} (рис. 4.1); вони у даному концентраційному інтервалі не утворюють ІА з КР2С і, відповідно, не осаджують його. Тому натрієві (калієві) солі таких аніонів можна використовувати для створення необхідної іонної сили розчину.

Процес утворення та осадження ІА залежить від багатьох факторів: сольового складу розчину, часу витримки, температури тощо і є рівноважним. Тому, час витримки розчинів перед відділенням може

сильно впливати на вихід ІА, і тим самим - на відтворюваність одержаних даних.

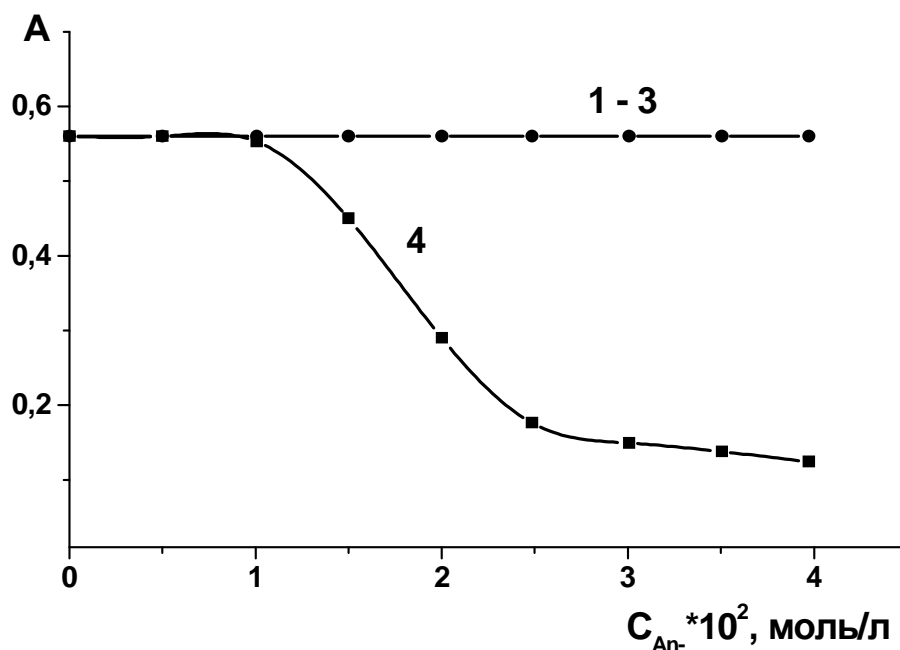


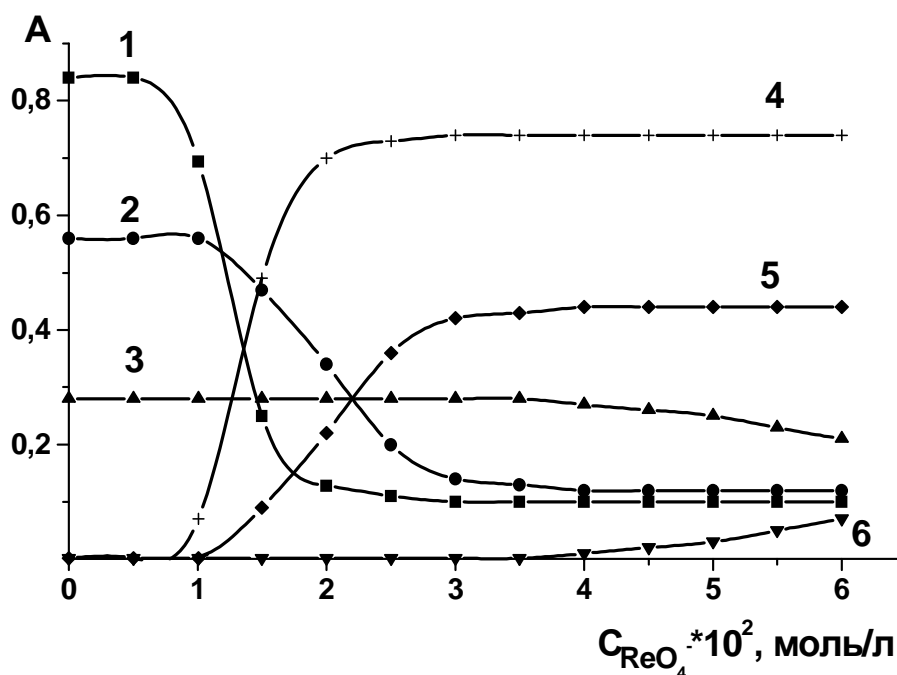
Рис. 4.1. Вплив концентрації аніонів на оптичну густину водного розчину КР2С ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л): 1 – NaNO_3 , 2 – Na_2SO_4 , 3 – Na_2HPO_4 , 4 – NaReO_4 .

В процесі утворення ІА утворюються дрібні частинки (суспензії), які важко осідають і зависають у розчині. Тому, для їх кількісного відділення від розчину ми використовували два прийоми: 1 – фільтрували за допомогою фільтрів типу “Пор 16”; 2 – центрифугували за допомогою центрифуги ЦЛК-1 при 3000 об./хв. Кращим виявився другий метод - значно швидший та ефективніший. Час осадження для всіх досліджених ІА менше однієї доби (рис. 4.3, криві 1-3), центрифугуванням можна зменшити його до 15-30 хвилин (крива 4).

Утворення ІА – не єдиний результат електростатичної взаємодії. Протилежно заряджені іони на певній відстані вже починають “відчувати” один одного і рух одного з них спричинює зміни в русі іншого [225]. У просторі навколо кожного катіона групується більше аніонів, ніж катіонів,

і навпаки. Так навколо кожного іона утворюється своєрідне оточення – іонна атмосфера. Вона не має чітких розмірів, є нестійким утворенням і містить іони разом зі своїми гідратними оболонками. За певних концентраційних умов утворюються асоціати (в першу чергу іонні двійники). Значно концентровані (або дуже концентровані) розчини можуть містити також невеликі кількості складніших асоціатів [221].

Рис. 4.2. Залежність оптичної густини водних (1-3) та диметил-



сульфоксидних (4-6) розчинів КР2С від концентрації перренат-іонів на фоні 0,4 моль/л MgSO_4 . 1,4 – $1,5 \cdot 10^{-4}$; 2,5 – $1,0 \cdot 10^{-4}$; 3,6 – $0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л КР2С.

Для в'яснення впливу фонового електроліту на процес утворення та осадження ІА використовували сульфати лужних і лужноземельних металів (сульфат-іони не утворюють ІА з ціаніновими барвниками). Оскільки використовували вищезгадані електроліти в концентраціях набагато більших від сумарної концентрації складових ІА, то вони і будуть

відповідати за іонну силу розчину, що, відповідно, буде таким чином постійною в межах одного експерименту.

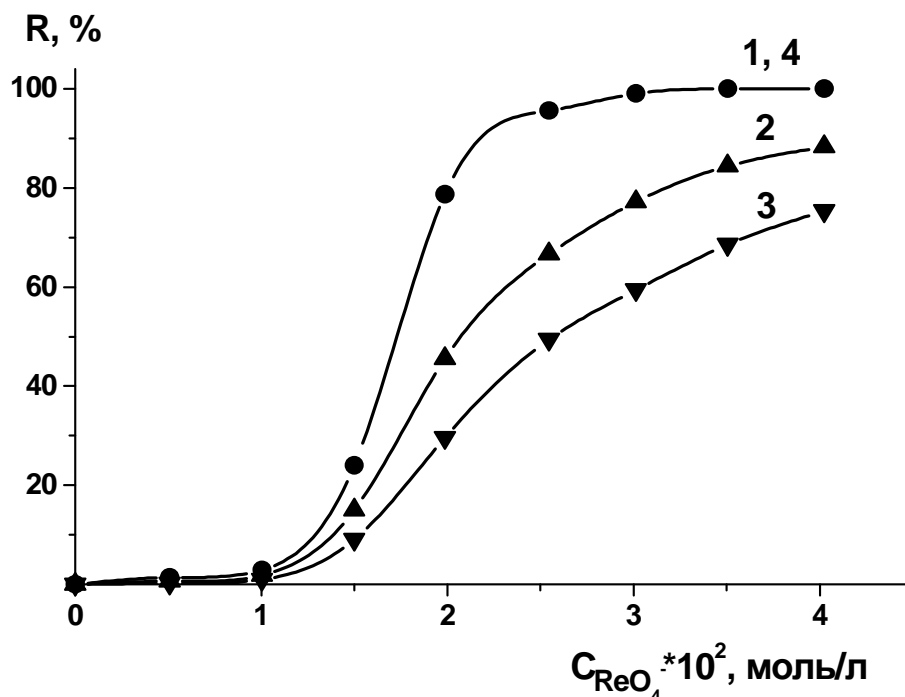


Рис. 4.3. Залежність виходу ІА ренію(VII) з КР2С від концентрації перренат-іонів при різних термінах витримки розчинів. $C_{\text{КР2С}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 1 – 24 годин; 2 – 60; 3 – 15; 4 – 15 хвилин (центрифугування при 3000 об./хв.).

Як видно із рис. 4.4, збільшення концентрації фону призводить до зменшення концентрації перренат-іонів, необхідної для максимального виходу ІА і, відповідно – величини $L_{\text{ІА}}$ (табл. 4.1.). Із вищесказаного випливає, що маємо справу з процесом висолювання.

Висолююча дія солей пояснюється різними причинами. Солі зменшують діелектричну проникність водного розчину і, особливо впливають на структуру води, що відображається на розчинності інших речовин у воді. При введенні солей гідратація розчинених речовин зменшується [221].

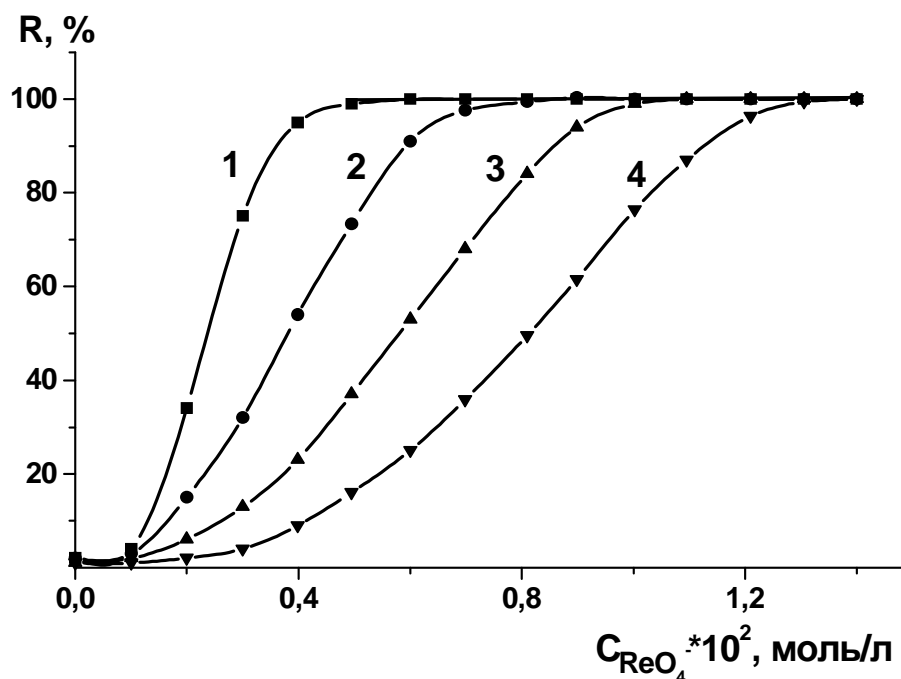


Рис. 4.4. Вплив концентрації перренат-іонів на вихід ІА ренію (VII) з АФЗР при різних концентраціях сульфату магнію. $C_{\text{АФЗР}}=1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; C_{MgSO_4} : 1 – 1,0; 2 – 0,6; 3 – 0,4; 4 – 0,2 моль/л.

Із збільшенням концентрації солі зростає конкурентний вплив її іонів. Це призводить до зменшення гідратації, розчинності речовини у воді, отже, до збільшення висолюючої дії солі.

Якщо побудувати залежність rL_{IA} від концентрації сульфату магнію, то одержимо пряму. Так, для ІА Re(VII) з АФЗР вона описується рівнянням: $rK_{\text{IA}} = 6,20 + 0,70 \cdot C_{\text{MgSO}_4}$ (рис. 4.5).

Це рівняння нагадує рівняння Сеченова І.М., яке описує процес висолювання [221]:

$$\lg(S_{\text{в}}/S_{\text{с}}) = k \cdot C \quad (4.1)$$

де $S_{\text{в}}$, $S_{\text{с}}$ – розчинність речовини у воді та в розчині солі, моль/л;

C – концентрація солі; k – константа, яка характеризує висолюючу дію солі по відношенню до даної речовини (константа висолювання).

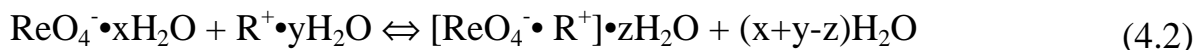
Таблиця 4.1

Значення L_{IA} та pL_{IA} деяких ІА Re(VII) з ЦБ

ІА	C_{MgSO_4} , МОЛЬ/Л	L_{IA}	pL_{IA}
(АФ ⁺)(ReO ₄ ⁻)	-	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,49
Те ж	0,2	$2,6 \cdot 10^{-7}$	6,58
”	0,4	$2,0 \cdot 10^{-7}$	6,70
(ДБІК ⁺)(ReO ₄ ⁻)	0,2	$1,75 \cdot 10^{-7}$	6,76
(5НІК ⁺)(ReO ₄ ⁻)	Те ж	$1,4 \cdot 10^{-7}$	6,85
(6НІК ⁺)(ReO ₄ ⁻)	”	$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77
(5НБІК ⁺)(ReO ₄ ⁻)	-	$2,1 \cdot 10^{-8}$	7,68
(6НБІК ⁺)(ReO ₄ ⁻)	-	$3,1 \cdot 10^{-8}$	7,51
(ДІДК ⁺)(ReO ₄ ⁻)	0,2	$6,0 \cdot 10^{-8}$	7,22
(КФ ⁺)(ReO ₄ ⁻)	Те ж	$3,5 \cdot 10^{-7}$	6,45
(СБЧ ⁺)(ReO ₄ ⁻)	”	$4,0 \cdot 10^{-7}$	6,40
(АФ3R ⁺)(ReO ₄ ⁻)	-	$5,1 \cdot 10^{-7}$	6,29
Те ж	0,2	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
”	0,4	$3,5 \cdot 10^{-7}$	6,45
”	0,6	$2,5 \cdot 10^{-7}$	6,60
”	1,0	$1,25 \cdot 10^{-7}$	6,90
(ББЧ ⁺)(ReO ₄ ⁻)	0,2	$5,6 \cdot 10^{-7}$	6,25
(КР2С ⁺)(ReO ₄ ⁻)	Те ж	$8,2 \cdot 10^{-7}$	6,09
(АБЧ ⁺)(ReO ₄ ⁻)	”	$1,1 \cdot 10^{-6}$	5,96
(5НІС ⁺)(ReO ₄ ⁻)	”	$8,1 \cdot 10^{-8}$	7,09
(6НІС ⁺)(ReO ₄ ⁻)	”	$9,0 \cdot 10^{-8}$	7,05
(ДБІС ⁺)(ReO ₄ ⁻)	”	$3,0 \cdot 10^{-7}$	6,52
(РІС ⁺)(ReO ₄ ⁻)	”	$3,3 \cdot 10^{-7}$	6,48
(ФІС ⁺)(ReO ₄ ⁻)	”	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,20

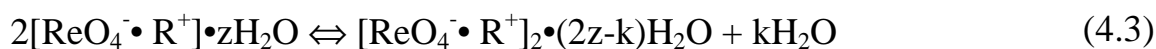
Таким чином, процес утворення ІА може проходити через наступні стадії:

- 1) Взаємодія гідратованих аніону ренію (VII) та катіону барвника (R^+) призводить до зменшення електростатичної енергії:



де $z \geq 0$

- 2) Оскільки іонні пари є диполями, то асоціація двох іонних пар з утворенням димеру також обов'язково супроводжується зменшенням електростатичної енергії:



- 3) Подальше зменшення енергії відбувається при приєднанні до димеру інших іонів або іонних пар, що в кінці кінців і призводить до утворення кристалу ІА.

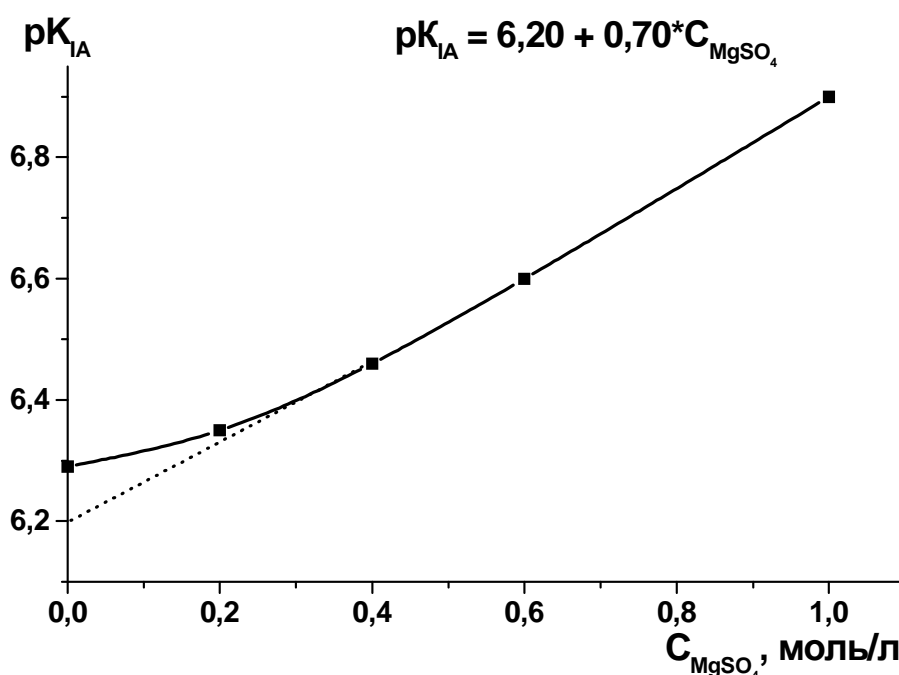


Рис. 4.5. Залежність $pL_{\text{IA}} (\text{ReO}_4^-)(\text{АФЗR}^+)$ від концентрації сульфату магнію.

Із вищесказаного випливає, що відбувається гідрофобна взаємодія. Одержаний таким шляхом кристал ІА не містить кристалізаційної води, що і видно з даних ІЧ-спектрів (рис. 4.6).

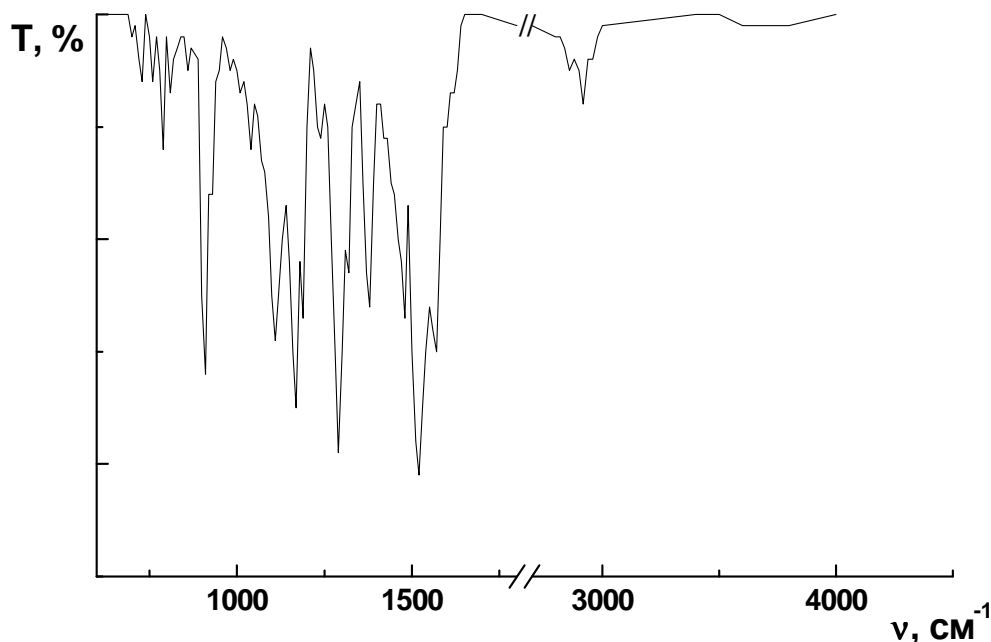


Рис. 4.6. ІЧ-спектр ІА (ReO_4^-)(BBCh^+) у пілюльках з KBr.

ІА утворюються в широкій області кислотності середовища. Для прикладу, на рис. 4.7 показана залежність виходу ІА Re(VII) з ФІС (графік 4) та діаграма розподілу різних форм ФІС від кислотності середовища. Як видно, оптимальний інтервал кислотності утворення комплексу в цілому співпадає з інтервалом домінування однозарядної форми барвника, що підтверджує вищевказаний механізм утворення ІА.

Аналогічні висновки впливають також із ізомольярних діаграм взаємодії перренат-іонів з катіонами ФІС (рис. 4.8). Незначне відхилення від стехіометричного складу 1:1 пояснене процесами співосадження.

Оскільки при утворенні ІА проходить гідрофобна взаємодія, то барвники, за величиною $pL_{\text{ІА}}$ їхніх ІА з Re(VII) , можна розмістити в певний ряд гідрофобності. А для однотипних барвників можна прослідкувати певні закономірності.

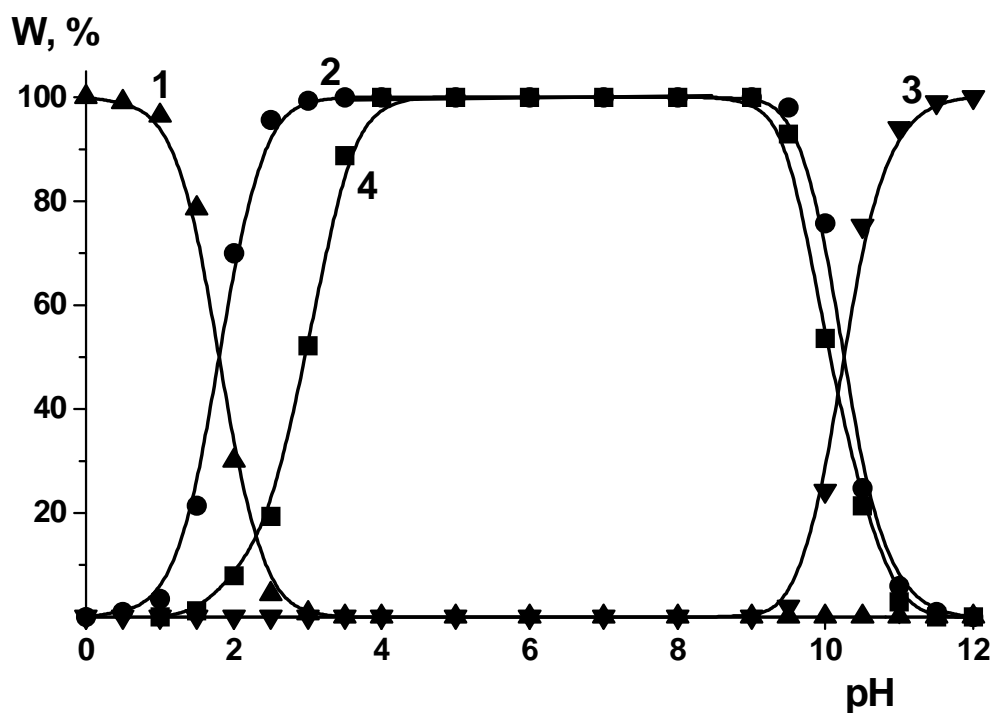


Рис. 4.7. Діаграма існування різних форм ФІС (1 – HR^{2+} , 2 – R^+ , 3 – ROH) та виходу ІА Re(VII) з ФІС (4) від кислотності середовища.

Так, гідрофобність барвників стирилового ряду зменшується в рядку $\text{КФ} > \text{СБЧ} > \text{АФЗР} > \text{ББЧ} > \text{КР2С} > \text{АБЧ}$, що в цілому корелюється з аддитивною гідрофобністю замісників при *p*-аміногрупі. Для фенілзаміщених стирилів з одними і тими ж метильними радикалами при *p*-аміногрупі, цей рядок виглядає наступним чином: $\text{ФІС} > \text{5НІС} > \text{6НІС} > \text{ДБІС} > \text{РІС} > \text{ББЧ}$. Заміна атома водню у 5(6,7)-му положенні індолінового циклу на $-\text{NO}_2$, $-\text{Br}$, $-\text{NCS}$ чи $-\text{C}_6\text{H}_5$ групи призводить до значного зростання гідрофобності відповідних барвників (див. табл. 4.1).

Значення pL_{IA} ренію (VII) із гетарилзаміщеними стириловими барвниками корелює з величиною позитивного заряду β -атому карбону в диметиновому ланцюгу (рис.4.9). Можливо, саме цей атом відповідає за асоціативні властивості даних барвників. Відхилення від лінійності для барвника ФІС можна пояснити тим, що введення електродонорного фенільного радикалу призводить до порушення симетрії барвника і його здатності до агрегативних процесів.

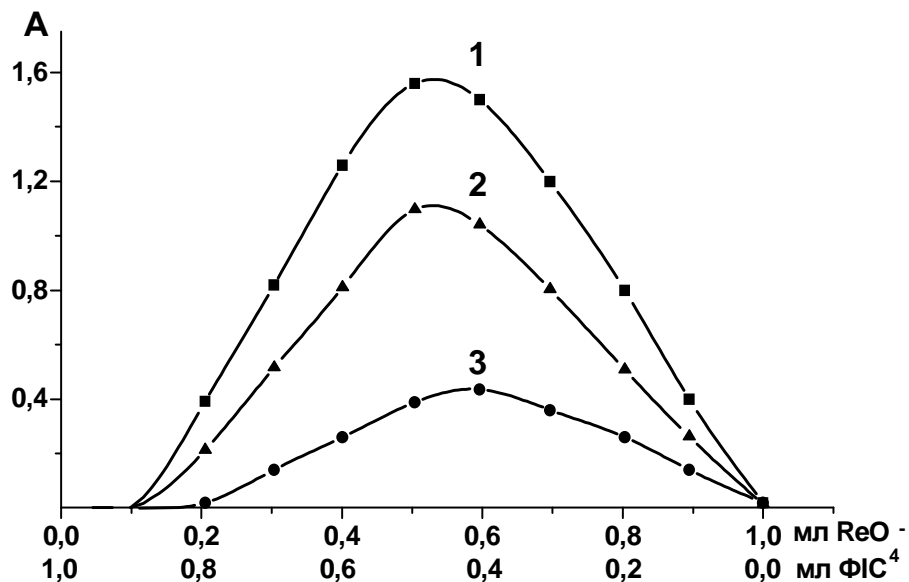


Рис. 4.8. Ізомольярна діаграма системи ReO_4^- - ФІС. $C_{\text{ReO}_4^- + \text{R}^+}$:

1 – $2,0 \cdot 10^{-4}$; 2 – $1,6 \cdot 10^{-4}$; 3 – $1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; рН 7;

розчинник – ізопропанол.

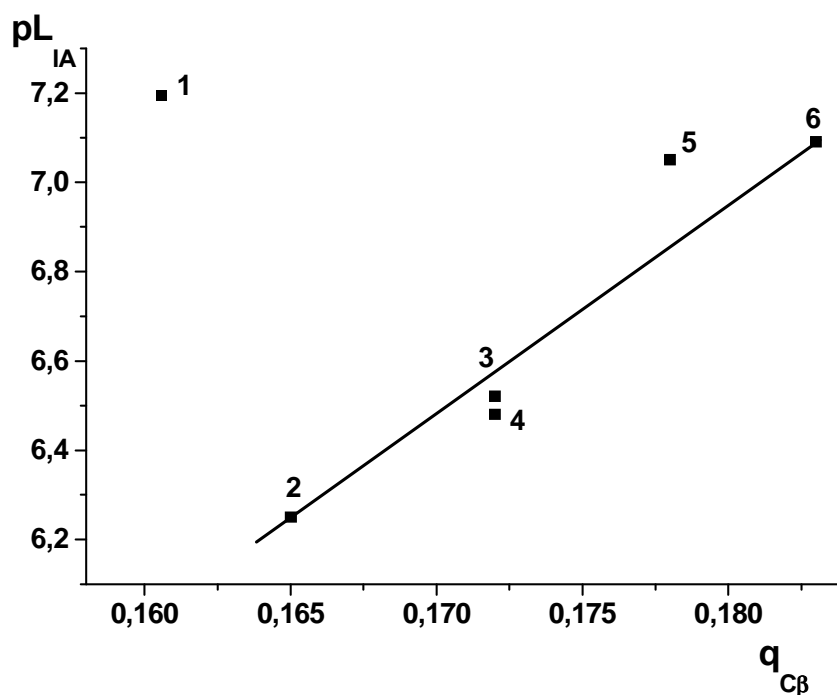


Рис.4.9. Залежність pL_{IA} ІА ренію (VII) з стириловими барвниками від заряду на β -атомі карбону поліметинового ланцюга

1 – ФІС; 2 – ББЧ; 3 – ДБІС; 4 – РІС; 5 – бНІК; 6 – 5НІК.

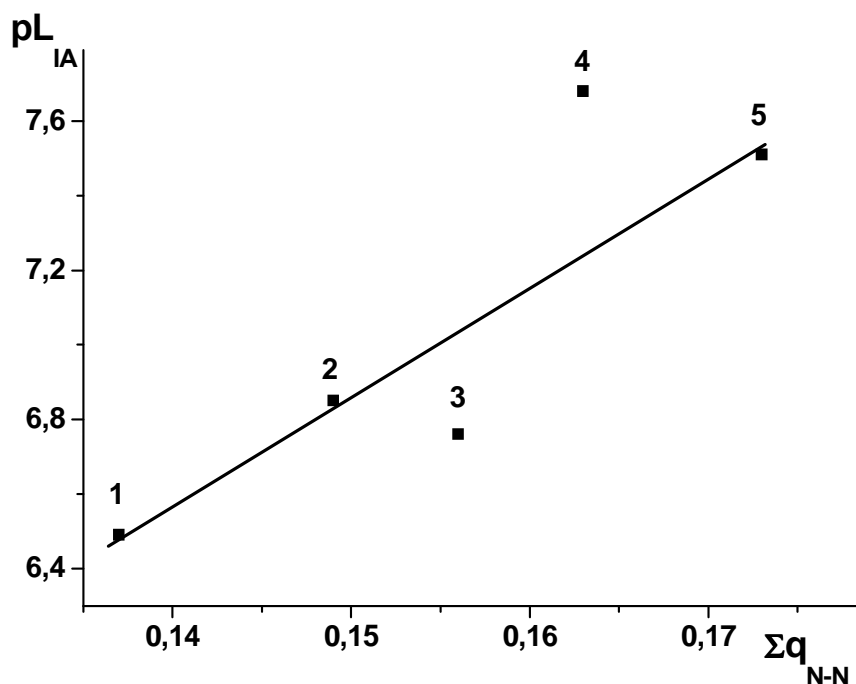


Рис. 4.10. Залежність pL_{IA} ІА ренію(VII) з карбоціаніновими барвниками від сумарних локальних зарядів на атомах ланцюгу нітроген-нітроген (1 - АФ, 2 – 5НІК, 3 - ДБІК, 4 - 5НБІК, 5 - 6НБІК).

Схожа картина прослідковується і для карбоціанінів. Причому, із збільшенням кількості заміщених водневих груп, L_{IA} ІА Re(VII) з ЦБ зростає на пів-, а в деяких випадках на цілий порядок і більше. По зменшенням гідрофобності дані ЦБ можна розмістити в рядок 5НБІК > 6НБІК > ДІДК > 5НІК > 6НІК ≈ ДБІК > АФ.

4.2. Умови осадження та фотометричного визначення Вольфраму

В залежності від кислотності середовища вольфрам (VI) може існувати в різних формах: у вигляді аніону, катіону або вольфрамової кислоти, а у концентрованих розчинах наявні також різні полімерні форми [226, 227]. Оскільки ми використовуємо розведені розчини ($<10^{-4}$ моль/л), то полімерні форми будуть практично відсутні. В зв'язку з тим, що ЦБ є

позитивно зарядженими частинками, слід очікувати, що реакційноздатною формою вольфраму буде аніонна. Як видно з рис. 4.11 при $\text{pH} > 4$ домінує є двозарядна аніонна форма WO_4^{2-} , при $\text{pH} 2-4$ можуть співіснувати форми WO_4^{2-} , HWO_4^- та H_2WO_4 .

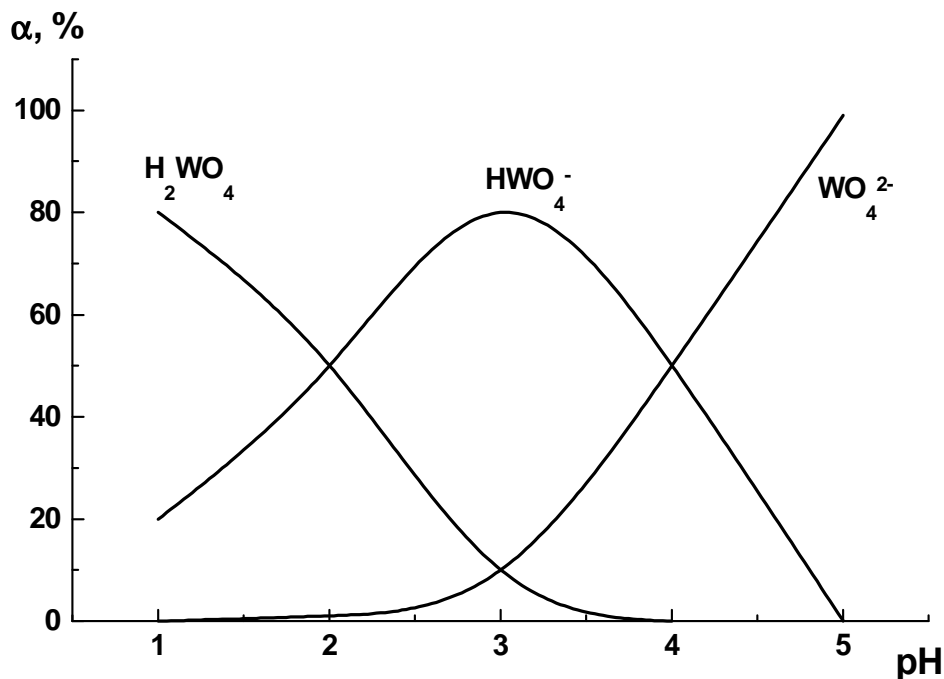


Рис. 4.11. Діаграма існування домінуючих форм вольфраму (VI) в межах $\text{pH} 1-5$ [226].

При взаємодії вольфраму (VI) з катіонними ціаніновими барвниками спостерігається зміна забарвлення розчину з батохромним зміщенням максимуму поглинання ІА відносно максимуму поглинання самого барвника. Використовуючи певні прийоми, цей ефект можна використати для одержання аналітичного сигналу для фотометричного визначення Вольфраму.

Найкращими способами використання вищезгаданого ефекту можуть бути наступні:

- кількісне осадження утвореного ІА, розчинення його в полярному органічному розчиннику (ацетон, диметилформамід, диметилсульфоксид та ін.) з наступним фотометруванням;
- стабілізація колоїдного розчину ІА за допомогою поверхнево-активних речовин різної природи та його фотометрування.

В літературі описані методи, які основані на осадженні ІА ацидокомплексів металів з основними барвниками з послідуочим фотометруванням [228 235]. Проте аналогічні реакції з участю вольфраму (VI) практично не досліджені.

Нами показано [236, 237], що вольфрам (VI) з ціаніновими барвниками утворює ІА, які можна виділити методом осадження з їх наступним розчиненням у полярних розчинниках (ацетон, диметилформамід, діоксан, спирти, диметилсульфоксид та ін.). Для знаходження оптимальних умов комплексоутворення та осадження ІА вивчали вплив кислотності середовища, концентрації барвників, часу центрифугування на повноту утворення та вилучення ІА, а також вплив природи розчинника на їх спектрофотометричні характеристики. На рис. 4.12 показана залежність оптичної густини ІА Вольфраму з АФ у диметилсульфоксиді від кислотності водного розчину.

ІА Вольфраму утворюється в широкому інтервалі кислотності: від рН 7 до 2,5 моль/л H_2SO_4 . Максимальний вихід комплексу спостерігається в межах рН 2,0-5,5, що в цілому перебивається з інтервалом існування однозарядної аніонної форми (див. рис. 4.11).

Оптимальний інтервал кислотності утворення ІА визначається природою як аніону, так і ціанінового барвника, а саме, стійкістю останнього до протолітичних перетворень. Із збільшенням схильності ЦБ до протонування [205, 238] в ряді АФ-АБЧ-КР2С-АФ3R-СБЧ оптимальний інтервал кислотності суттєво звужується, а значення $\text{pH}_{1/2}$ комплексоутворення та осадження ІА вольфраму (VI) зсувається в менш кислу область.

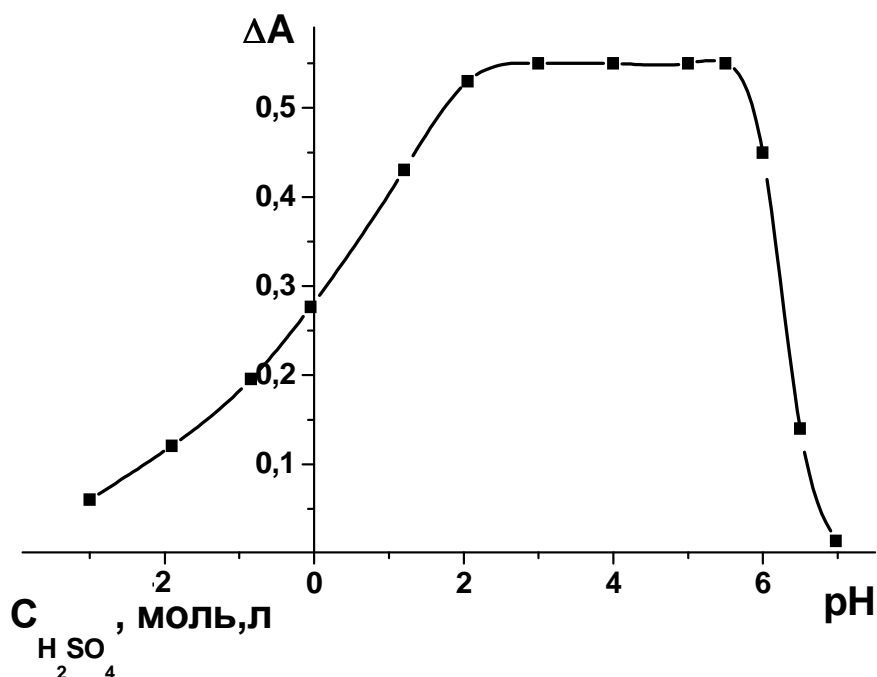


Рис. 4.12. Залежність оптичної густини диметилсульфоксидних розчинів ІА вольфраму (VI) з АФ в залежності від кислотності водної фази: $C_{W(VI)}=4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{AF}=2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\lambda=540$ нм

На повноту осадження ІА впливає час центрифугування розчинів. Як видно з рис. 4.13, за 10-15 хв. центрифугування досягається практично повне осадження комплексу.

Кількісною характеристикою, що дає змогу оцінити відносну ефективність різних барвників, може бути умовний молярний коефіцієнт світлопоглинання - ϵ , від його значення залежить і чутливість фотометричних реакцій.

Як видно з табл. 4.2, для барвників загальної формули II спостерігається більше значення ϵ , як для барвників - I. Це, можливо, пов'язано в першу чергу з високою симетрією у карбоціанінових барвників (II).

У барвників загальної формули I спостерігається також значне зростання ϵ при введенні нітрогрупи у 5 (5НІС) чи 6 (6НІС) положення індолієвого циклу. І навпаки, при введенні фенільної групи у 5 положення(ФІС) величина ϵ зменшується. Це пов'язано із поглинанням

холостого досліду за рахунок сильного зростання гідрофобності барвника. Заміна атомів водню у карбоціанінах (АФ) на різні замісники також практично у всіх випадках призводить до зростання чутливості реакції. Найбільш чутливими реагентами виявилися барвники в яких наявні одночасно нітрогрупи у положенні та атоми бром у 5 та 7 положеннях 5-(5НБІК) чи 6-(6НБІК).

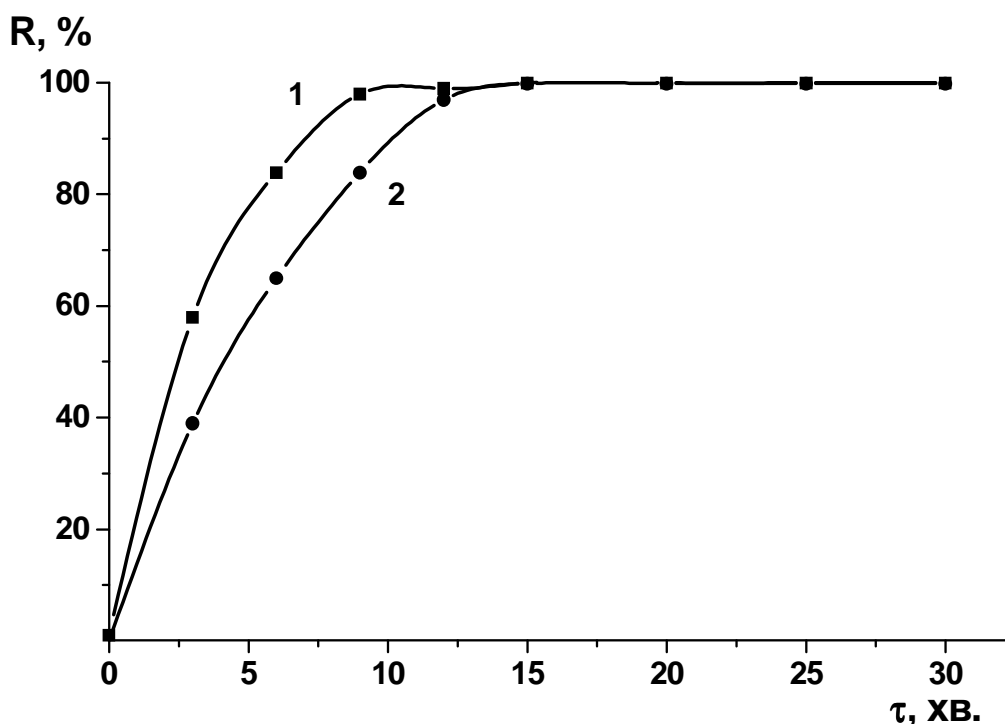


Рис.4.13. Залежність масової частки осадженого ІА вольфраму (VI) з 5НІК (1) та ББЧ (2) від часу центрифугування розчинів. $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л W(VI); рН 2; V = 4500 об/хв.

Вихід ІА W(VI) залежить як від природи, так і від концентрації барвника. Як видно із рис. 4.14, максимальний вихід ІА спостерігається в межах концентрації барвника $(0,5-3,0) \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Таблиця 4.2

Основні спектрофотометричні характеристики ацетонових розчинів ІА
вольфраму (VI) з ціаніновими барвниками (рН 2)

Назва ЦБ	Заг. ф-ла	Замісники						n	λ_{\max} , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
		R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆			
ББЧ	II	-H	-H	-H	-CH ₃	-CH ₃	-H	-	548	2,6
АБЧ	II	-H	-H	-H	-CH ₃	-C ₂ H ₄ CN	-H	-	532	2,7
КР2С	II	-H	-H	-H	-CH ₃	-C ₂ H ₄ Cl	-H	-	528	2,9
АФ3R	II	-H	-H	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	-	554	2,5
СБЧ	II	-H	-H	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-	564	3,0
РІС	II	-SCN	-H	-H	-CH ₃	-CH ₃	-H	-	559	2,6
ФІС	II	-C ₆ H ₅	-H	-H	-CH ₃	-CH ₃	-H	-	556	2,1
БІС	II	-Br	-H	-Br	-CH ₃	-CH ₃	-H	-	533	2,3
5НІС	II	-NO ₂	-H	-H	-CH ₃	-CH ₃	-H	-	586	3,5
6НІС	II	-H	-NO ₂	-H	-CH ₃	-CH ₃	-H	-	550	3,2
АФ	I	-H	-H	-H	-H	-H	-	1	550	3,9
ДІДК	I	-H	-H	-H	-H	-H	-	2	650	4,4
ФІК	I	-C ₆ H ₅	-H	-H	-H	-H	-	1	562	5,1
БІК	I	-Br	-H	-Br	-H	-H	-	1	556	3,6
5НІК	I	-NO ₂	-H	-H	-H	-H	-	1	558	5,5
6НІК	I	-H	-NO ₂	-H	-H	-H	-	1	546	5,1
5НБІК	I	-Br	-H	-Br	-NO ₂	-H	-	1	563	7,2
6НБІК	I	-Br	-H	-Br	-H	-NO ₂	-	1	555	7,8

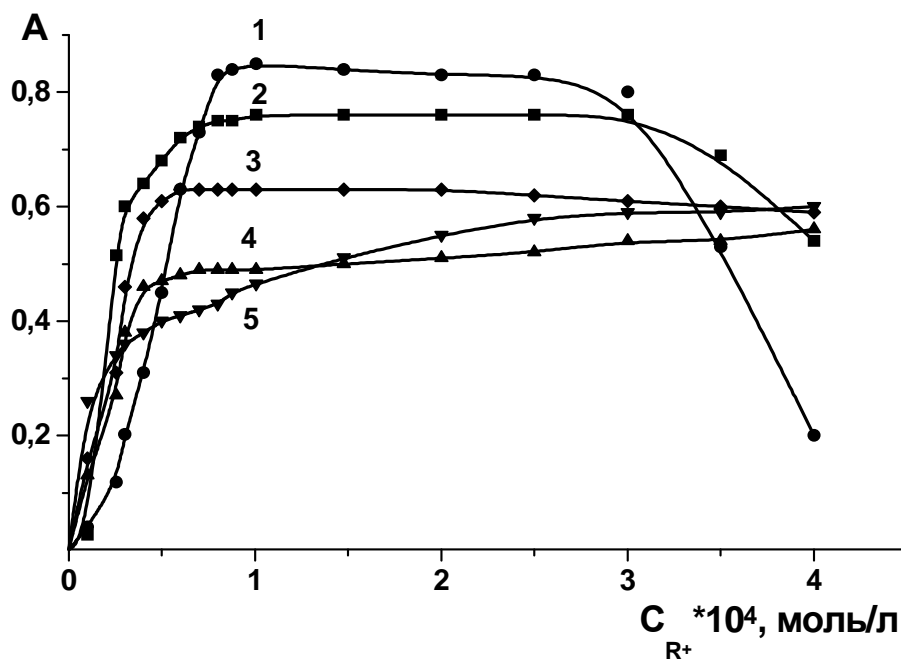


Рис. 4.14. Вплив концентрації ЦБ на оптичну густину диметилсульфоксидних розчинів ІА W(VI): 1 – ДДК; 2 – АФ; 3 – 5НІК; 4 – 5НІС; 5 – ББЧ; $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л W(VI); рН 2.

4.3. Комплексоутворення ІА W(VI) з ЦБ у водно-органічних середовищах та в присутності поверхнево-активних речовин

Оскільки утворення ІА W(VI) з ЦБ супроводжується батохромним зміщенням у спектрі поглинання, то цей ефект можна використати для прямого фотометричного визначення вольфраму за умов стабілізації забарвлення розчинів ІА.

В літературі описані способи стабілізації комплексів металів з органічними реагентами [240], а також для ІА, які утворюються в системі іон металу – галогенід-(роданід)-іон – основний барвник за допомогою поверхнево-активних речовин (ПАР) [241–245].

Нами [246] показано, що введення желатину приводить до стабілізації оптичної густини розчинів ІА вольфраму (VI) (рис.4.15). Оптимальна концентрація желатину $(1-8) \cdot 10^{-2}$ %.

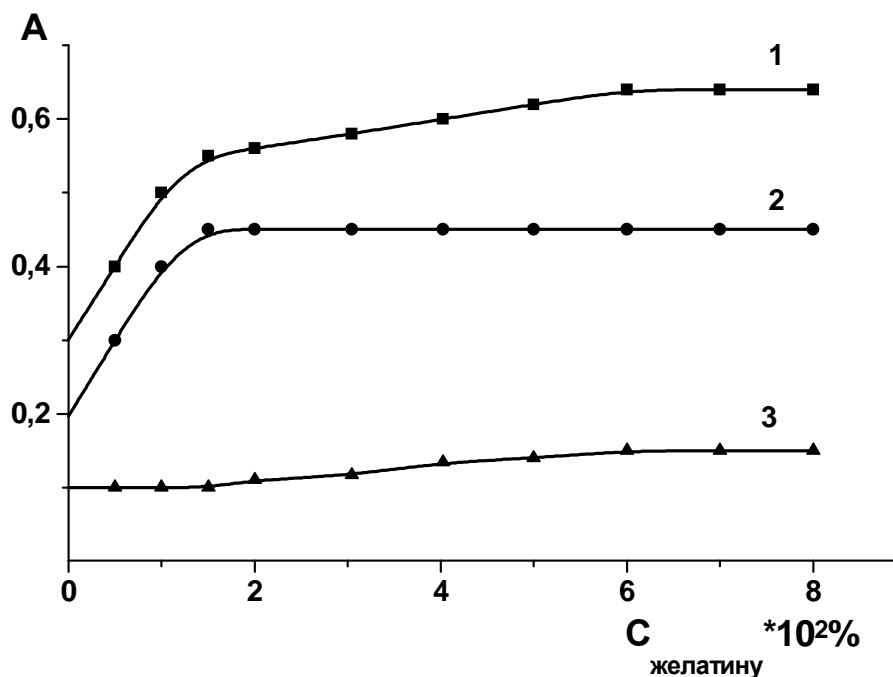


Рис.4.15. Залежність оптичної густини ІА вольфраму (VI) з 5НБІК від концентрації желатину. $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л W(VI); $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л 5НБІК; рН 2; 1 – ІА W(VI), 2 – $A_{IA} - A_{розчину порівняння}$, 3 – розчин порівняння (без Вольфраму).

Ефективність стабілізації ІА W(VI) різними ПАР не однакова (рис.4.16). Краща стабілізація спостерігається у випадку використання неіоногенних ПАР (НПАР). Дещо відрізняється також поведінка різних ІА вольфраму. За зменшенням ефективності стабілізації ІА W(VI) з 5НБІК ПАР можна розмістити в ряд: желатин > ПЕГ-115 > акриламід > ОП-10 > синтанол > крохмаль.

Для ІА вольфраму (VI) з барвником 5НІКС краща стабілізуюча дія спостерігається у випадку ОП-10 (рис.4.19). А ефективність стабілізуючої дії різних ПАР зменшується в ряду ОП-10 > КМЦ \approx ПВС > желатин > ПЕГ-115.

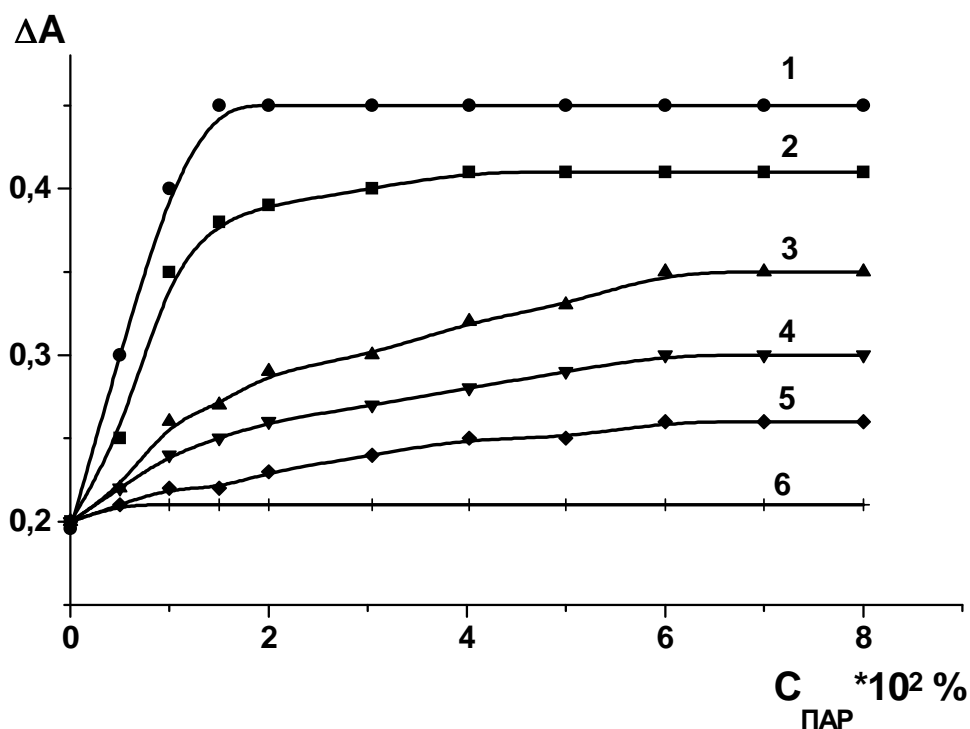


Рис. 4.16. Вплив концентрації різних неіоногенних поверхнево-активних речовин на оптичну густину ІА W(VI) з 5НБІК. $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л W(VI); рН 2; 1 – желатин; 2 – ПЕГ-115; 3 – акриламід; 4 – ОП-10; 5 – синтанол; 6 – крохмаль.

Іоногенні ПАР малоприсадні для стабілізації ІА Вольфраму. На рис 4.18 приведені дані про вплив концентрації сульфону (аніонна ПАР) та цетилпіридинію (катіонна ПАР) на оптичну густину ІА W(VI) з 5 НІКС. Із збільшенням концентрації сульфону (графік 1) оптична густина ІА спадає. Це пов'язано з тим, що сульфону сам утворює з барвником важкорозчинний ІА, що супроводжується зростанням оптичної густини контрольного розчину (без Вольфраму). Збільшення концентрації цетилпіридинію (ЦП) також призводить до зменшення оптичної густини ІА Вольфраму, що пояснюється конкурентною реакцією ЦП та барвника при утворенні ІА Вольфраму. Подібні факти наводилися і в роботах [232-235].

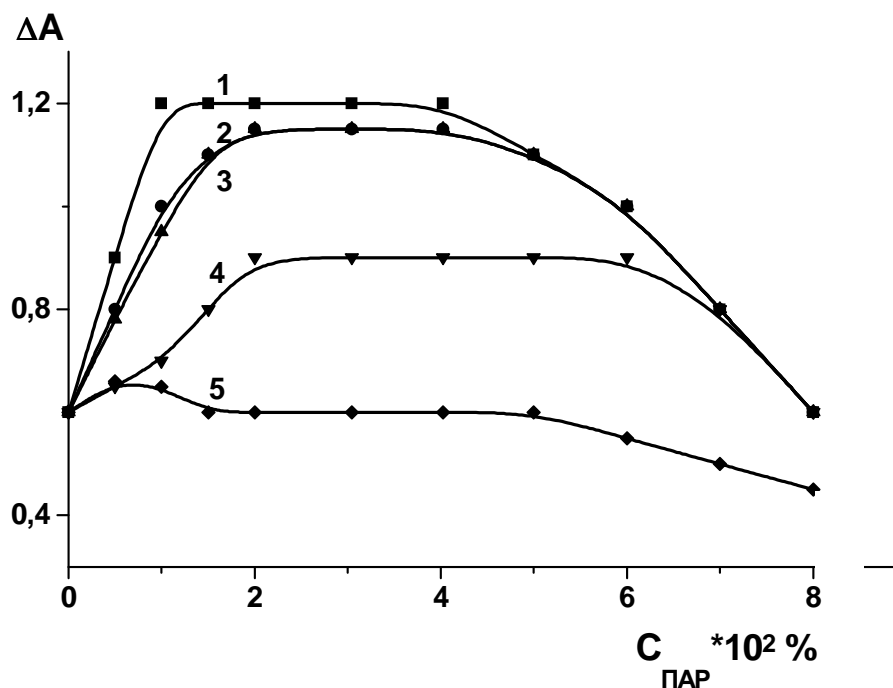


Рис. 4.17. Вплив концентрації різних неіоногенних поверхнево-активних речовин на оптичну густину ІА W(VI) з 5НІКС.

$4 \cdot 10^{-5}$ моль/л W(VI); pH 2; 1 – ОП-10; 2 – КМЦ; 3 – ПВС; 4 – желатин; 5 – ПЕГ-115.

При використанні барвників у формі солей з гідрофобними аніонами (йодид), спостерігається сильне поглинання контрольного розчину і аналітичний сигнал ІА вольфраму (VI) зменшується. В таких випадках використання ПАР не привело до бажаного результату. Однак, введення водорозчинного органічного розчинника дозволяє регулювати до необхідної межі розчинність як ІА, так і йодидної солі барвника. Як видно з рис. 4.19, при концентрації метанолу у розчині понад 10 об.% спостерігається різке зменшення оптичної густини як ІА Вольфраму, так і ЦБ внаслідок збільшення їх розчинності у водно-органічному середовищі порівняно з водним. Аналогічні результати одержали і при використанні інших водорозчинних органічних розчинників (рис. 4.20).

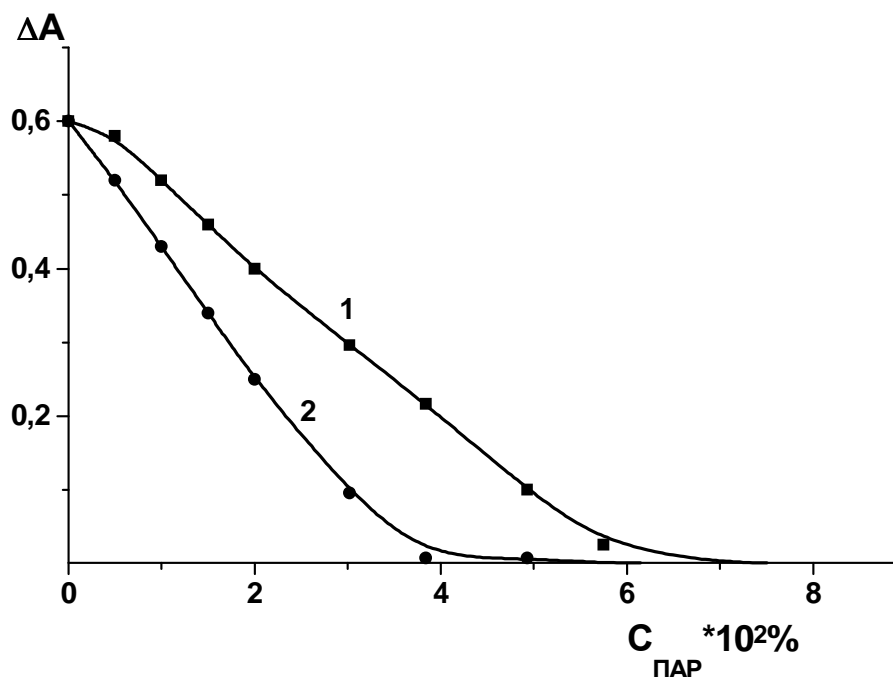


Рис. 4.18. Вплив концентрації різних іоногенних поверхнево-активних речовин на оптичну густину ІА W(VI) з 5НІКС.

$4 \cdot 10^{-5}$ моль/л W(VI); рН 2; 1 – сульфонол; 2 – цетилпіридиній.

Таким чином, спостерігається диференціююча дія органічних розчинників по відношенню до різних ІА. Як видно із рис. 4.19, рис. 4.20 кращими добавками є спирти (метанол та пропанол-2). Розчинники з сильними сольватуючими властивостями ефективні у значно вужчому концентраційному інтервалі в зв'язку з тим, що сильно сольватують як ІА, так і сам - барвник.

Утворення ІА вольфраму відбувається у широкому інтервалі кислотності середовища (рис. 4.21). Це, головним чином, обумовлено високою стійкістю даних барвників до протолітичних перетворень.

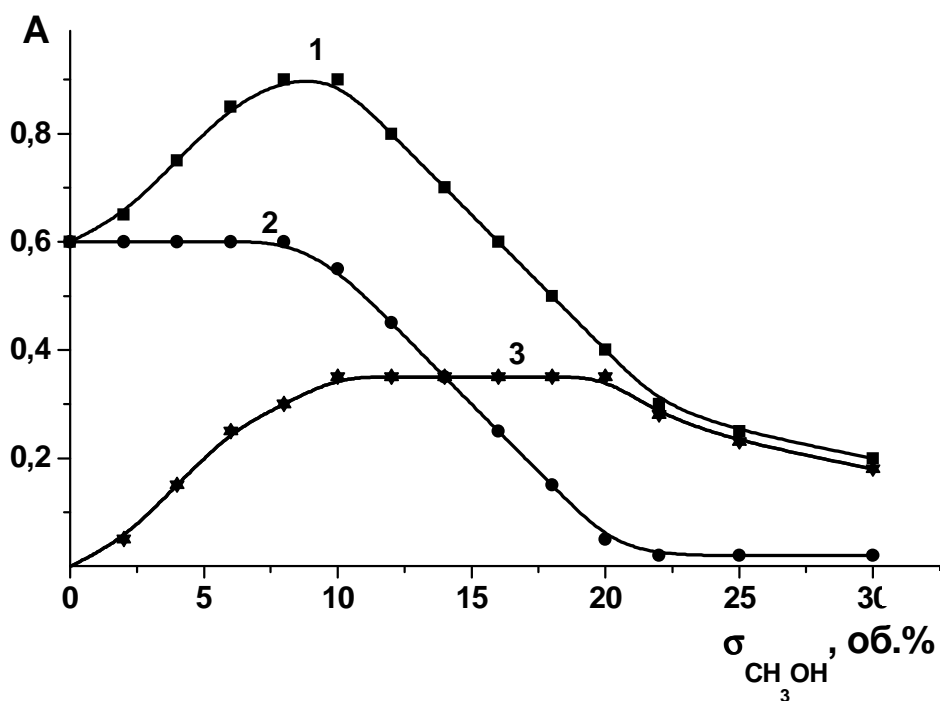


Рис. 4.19. Вплив метанолу на оптичну густину розчинів 5НІКС.

pH 2; $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л W(VI); $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л 5НІКС; 1 – ІА W(VI);
2 - ΔА; 3 – розчин порівняння.

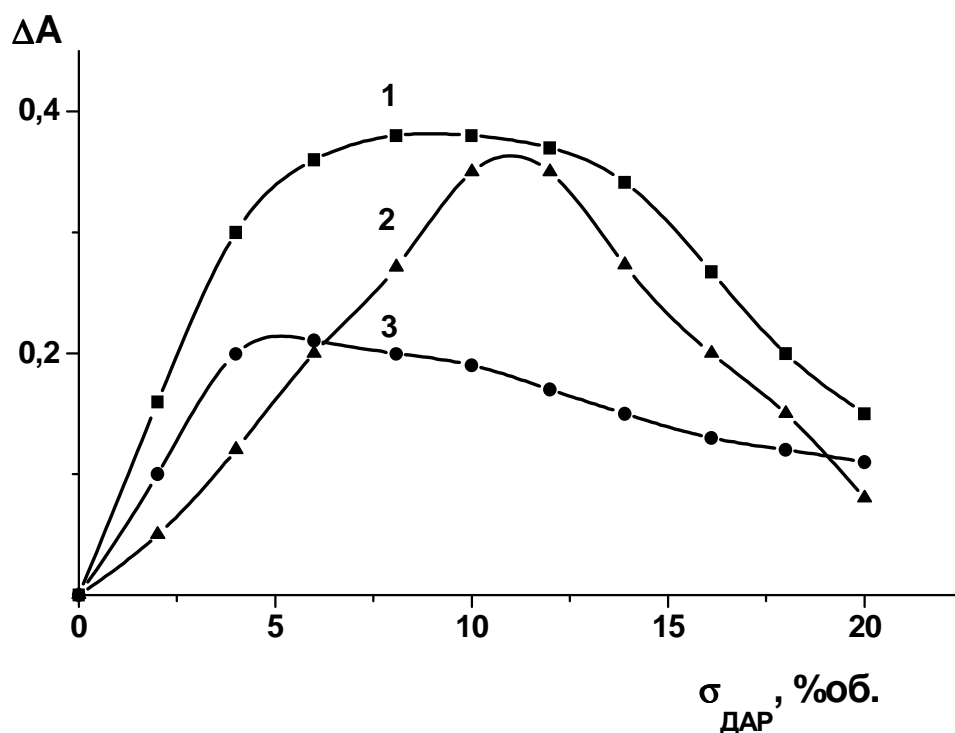


Рис. 4.20. Вплив деяких донорно-активних розчинників на оптичну густину розчинів ІА вольфраму; 1 – пропанол-2; 2 – диметилформамід; 3 – діоксан; інші умови див. рис.4.19.

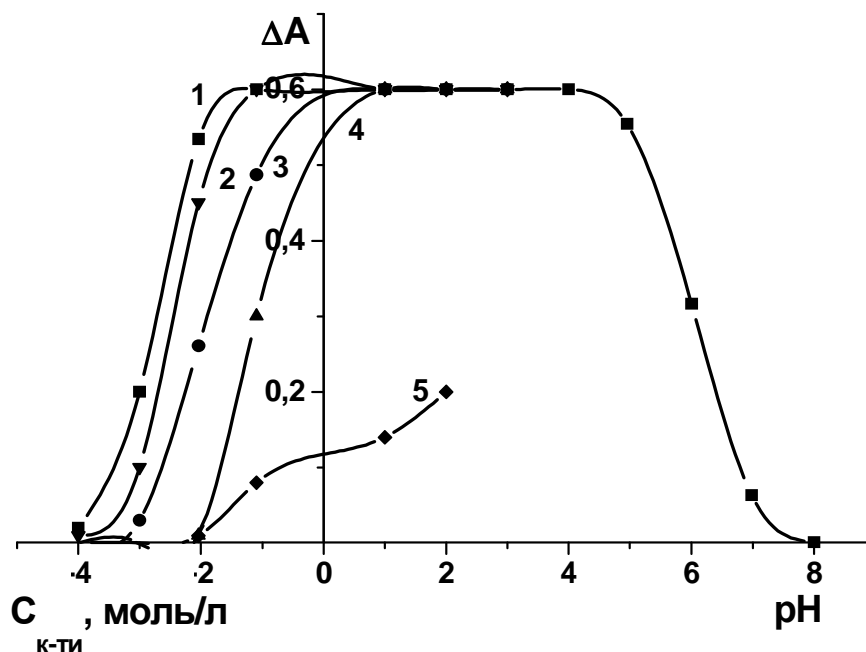


Рис. 4.21. Вплив кислотності середовища на оптичну густину ІА Вольфраму з 5НІКС(1), $2 \cdot 10^{-2}$ % ОП-10 та з 5НБІК (2-5), $2 \cdot 10^{-2}$ % желатину; $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л W(VI); 1,4 – H_2SO_4 ; 2 – HCl ; 3 – H_3PO_4 ; 5 – HNO_3 .

Обмеження інтервалу кислотності при рН 5-6 свідчить про те, що аніон в цих умовах знаходиться в нереакційноздатній формі, так як дані барвники стійкі до рН > 12.

При утворенні ІА Вольфраму важливою є послідовність змішування компонентів (табл. 4.3).

ІА Вольфраму, стабілізовані ПАР, стійкі в часі. В залежності від ефективності ПАР, інтенсивність забарвлення ІА не змінюється в межах від декілька годин до декілька діб. Спектри світлопоглинання стабілізованих ІА вольфраму характеризуються батохромним зміщенням максимуму світлопоглинання порівняно з спектрами самих барвників. Із

Таблиця 4.3

Вплив порядку зливання розчинів компонентів на світлопоглинання ІА Вольфраму з 5НІКС ($1 \cdot 10^{-5}$ W(VI); pH 2; 0,02% ОП-10; $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л 5НІКС)

Порядок зливання розчинів компонентів	$\epsilon \cdot 10^{-5}$	A_K/A_X
W(VI) + R ⁺ + ОП-10 + H ₂ SO ₄	0,9	4,5
W(VI) + ОП-10 + R ⁺ + H ₂ SO ₄	1,2	9,0
W(VI) + R ⁺ + H ₂ SO ₄ + ОП-10	0,7	1,8
W(VI) + R ⁺ + ОП-10 + H ₂ SO ₄	0,8	11,6
R ⁺ + ОП-10 + H ₂ SO ₄ + W(VI)	-	-
R ⁺ + ОП-10 + W(VI) + H ₂ SO ₄	0,3	5,8
R ⁺ + ОП-10 + H ₂ SO ₄ + W(VI)	-	-

Таблиця 4.4

Спектрофотометричні характеристики ІА вольфраму з ЦБ в присутності ПАР та ДАР ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л W(V); $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л ЦБ; pH 2)

Барвник	ПАР (ДАР) (0,02%)	$\lambda_{\text{опт.}}$, нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	A_K/A_X
5НБІК	Желатин	630	8,5	5,7
	ОП-10	632	5,6	4,3
	КМЦ	629	6,5	4,3
	ПВС	629	6,2	4,8
	ПЕГ-115	628	5,7	4,1
	Крохмаль	629	6,5	5,7
5НІКС	ОП-10	640	12,1	8,5
	КМЦ	642	11,4	3,9
	ПВС	638	11,1	4,6
	ПЕГ-115	640	8,8	2,5
	Желатин	639	8,2	4,3
	Метанол; 20	636	3,6	8,1
	ДМФА; 10	633	3,6	11,0
	Пропанол-2; 12	637	3,9	6,2
	Діоксан; 5	635	2,1	4,1
То же; 10	635	1,9	8,5	

отриманих спектрів вираховані важливіші спектрофотометричні характеристики ІА, які і наведені в табл. 4.4. Реакції утворення ІА вольфраму (VI) з ЦБ у водній фазі в присутності ПАР є досить чутливими.

Молярні коефіцієнти світлопоглинання для ІА Вольфраму в присутності різних ПАР досягають значень $(5,7-12,1) \cdot 10^4$.

Висновки до розділу 4

Показано, що іонні асоціати ренію (VII) та вольфраму (VI) з ціаніновими барвниками можна виділити у твердому вигляді з водних розчинів методом центрифугування або фільтрування. Виділені ІА добре розчинні у полярних розчинниках. Вивчено вплив різних факторів на умови осадження ІА. Оцінено гідрофобність, розраховано їх добуток розчинності (L_{IA}). Показана можливість регулювання розчинності ІА ренію(VII) введенням висолувачів ($MgSO_4$), знайдено кореляційну залежність між концентрацією висолувача та pL_{IA} . Виявлені закономірності взаємозв'язку між будовою та гідрофобністю ціанінових барвників – стирилів та карбоціанінів.

Досліджено взаємодію ренію (VII) та вольфраму (VI) з ціаніновими барвниками у водній фазі. Оцінено гідрофобність барвників через величину константи утворення їх ІА з ренієм (VII). Запропоновано два варіанти використання кольорових твердофазних реакцій ІА для одержання ефективного аналітичного сигналу для вольфраму та ренію:

- осад ІА відділяють центрифугуванням, розчиняють у полярному розчиннику і фотометрують;
- ІА стабілізують введенням неіоногенними поверхнево-активними розчинниками чи водорозчинними органічними розчинниками з наступним фотометруванням.

РОЗДІЛ 5

ОСОБЛИВОСТІ ЕКСТРАКЦІЇ ІА ВОЛЬФРАМУ (VI) ТА РЕНІЮ (VII) З ЦІАНІНОВИМИ БАРВНИКАМИ

Необхідною умовою ефективного аналітичного використання екстракційно-фотометричних методів визначення елементів за допомогою основних барвників є селективна екстракція іоноасоціату (ІА) елементу при мінімальному вилученні простої солі барвника. Ступінь вилучення враховується проведенням контрольного дослідження – без металу [18]. Часто екстракція як ІА, так і простої солі барвника залежить від тих самих факторів: кислотності середовища, природи і концентрації ацидоліганда, барвника, розчинника.

Екстракційно-фотометричне визначення елементів з основними барвниками можливе лише в тому випадку, коли елемент перебуває у вигляді аніонної сполуки [6]. Найчастіше для цього використовуються галогенід- або псевдогалогенід-іони. Селективність цих методів в основному визначається здатністю іонів різних елементів утворювати однозарядні аніонні комплекси. Більш селективною повинна бути екстракція тих елементів, які у розчині існують в аніонній формі (у вигляді оксианіонів). Проте такі дослідження в літературі описані хіба що для перхлорат- і, частково, перренат-іонів.

5.1. Екстракція з водного середовища

Реній (VII) з ЦБ утворює у водному середовищі сполуки типу ІА (див. п. 4.1). Для ефективного використання таких сполук у екстракційно-фотометричному визначенні, необхідно підібрати органічний розчинник, що є непростю задачею [247].

Для екстракції ренію у вигляді ІА із стириловими барвниками не підходять ні інертні (аліфатичні, ароматичні вуглеводні), ні активні

(кетони, спирти, ефіри, нітропохідні вуглеводнів) розчинники. Перші практично не вилучають реній у вигляді ІА, другі добре вилучають як ІА ренію, так і прості солі барвників. У зв'язку з цим вивчали можливість використання для екстракції ІА ренію сумішей інертних (ІР) та активних (АР) розчинників.

На екстракцію впливає природа і концентрація як АР, так і ІР. Кращими виявились бінарні суміші аліфатичних або ароматичних вуглеводнів та CCl_4 з кетонами або галогензаміщеними вуглеводнями (крім CCl_4). На рис.5.1, для прикладу, показана екстракція ІА Ренію з ББЧ деякими сумішами органічних розчинників. Як видно, при концентраці АР у суміші більше 20 %(об.) спостерігається вилучення ІА ренію, яке досягає

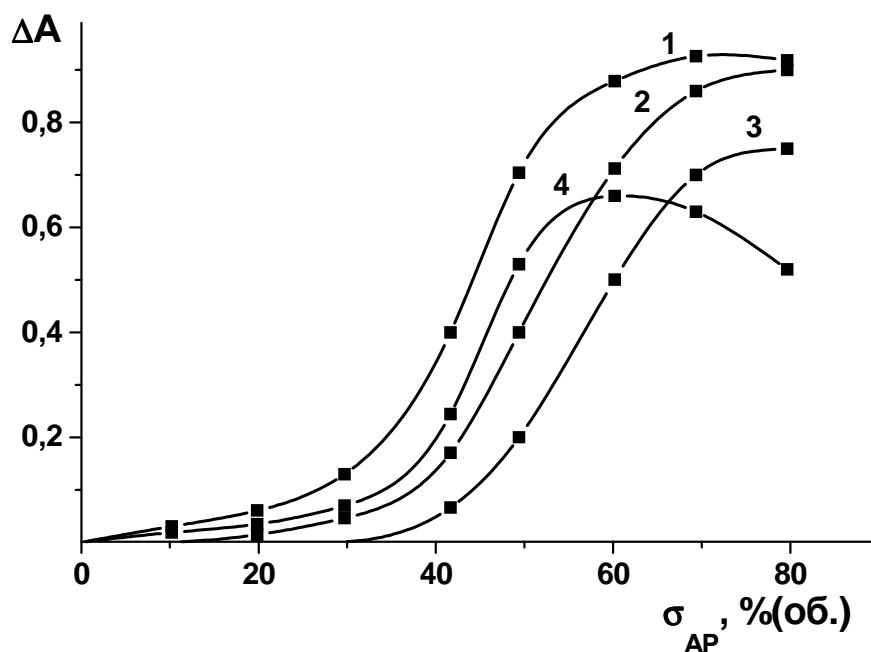


Рис. 5.1. Залежність оптичної густини ІА ренію від вмісту активного розчинника у гексані.

$2 \cdot 10^{-5}$ моль/л Re(VI) ; $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л ББЧ; рН 7; 1 – дихлоретан;
2 – хлороформ; 3 – метилетилкетон; 4 - циклогексанон.

максимуму при вмісті АР в межах 60 - 80 %(об.) [248 - 250]. Таку поведінку ІА можна пояснити тим, що гексан являється дуже інертним

розчинником з малим значенням діелектричної проникності ($\epsilon = 1,89$) та низькою сольватуючою здатністю. Вищенаведені АР різні за природою.

Якщо прослідкувати за характером екстракції ІА ренію ізооб'ємними сумішами гексану з кетонами (рис.5.2), то видно, що ефективність вилучення ренію (максимальне значення оптичної густини екстрактів) зменшується в ряду сумішей з ацетофеноном > циклогексаноном > метилізобутилкетонам > метилетилкетонам > октанонам-2 > метилізопропілкетонам > циклопентанонам. Усі криві проходять через максимум, положення якого коливається від 50 %(об.) АР для ацетофенону і циклогексанону до 80 %(об.) для метилізопропілкетону і 95 %(об.) для октанону-2.

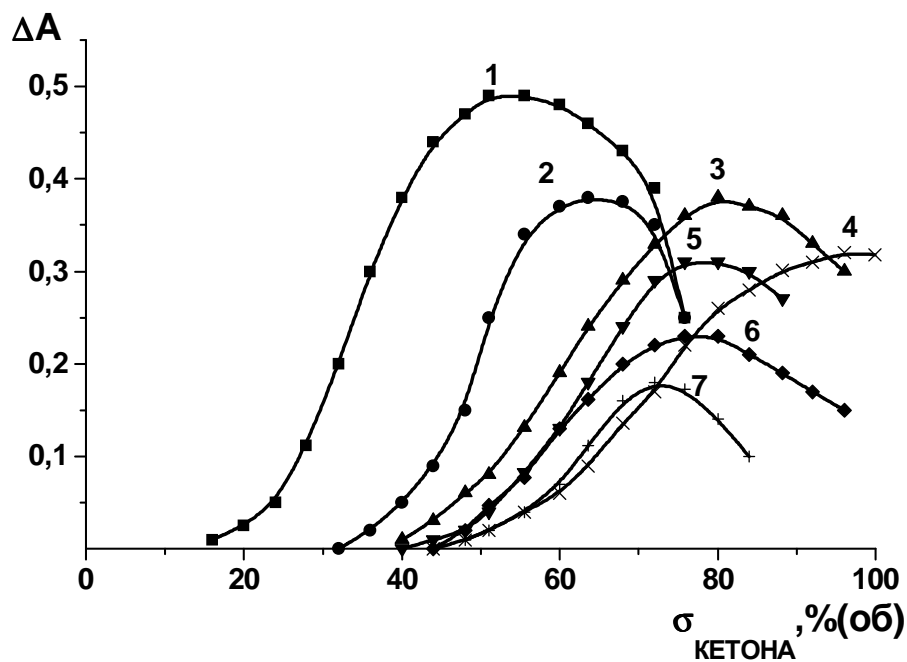


Рис. 5.2. Залежність оптичної густини екстрактів ІА Ренію від вмісту кетонів у гексані.

$2 \cdot 10^{-5}$ моль/л Re(VI); $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л ББЧ; рН 7; 1–ацетофенон;
2 – циклогексанон; 3 – метилізобутилкетон; 4 – октанон-2;
5 – метилетилкетон; 6 – метилізопропілкетон; 7 – циклопентанон.

Якщо в якості ІР використовувати CCl_4 ($\epsilon = 2,24$), ефективне вилучення ІА ренію спостерігається в області менших концентрації кетонів в порівнянні з гексаном (рис.5.3.): CCl_4 має більше значення діелектричної проникності, ніж гексан і більшу сольватуючу здатність.

Ще більше значення діелектричної проникності має толуен ($\epsilon = 2,38$); він характеризується і більшою сольватуючою здатністю, ніж CCl_4 і тим більше гексан. Крім того, якщо гексан і CCl_4 - неполярні розчинники, то толуен характеризується власним дипольним моментом (0,34). Як і слід було очікувати, для максимального вилучення ІА ренію необхідно брати менші концентрації кетонів у суміші з толуеном (рис. 5.4). У той же час, при вмісті кетонів у суміші з ІР понад 50-60 % (об.) спостерігається вилучення і простих солей барвників.

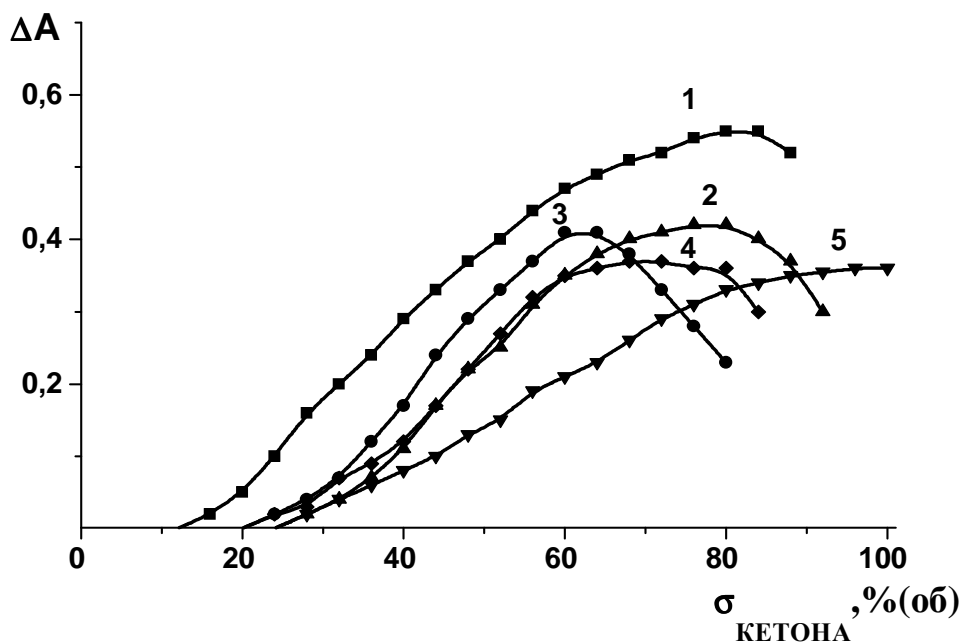


Рис. 5.3. Залежність оптичної густини екстрактів ІА ренію від вмісту кетонів у CCl_4 ; $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л Re(VI) ; $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л ББЧ; рН 7; 1 – циклогексанон; 2 – метилізобутилкетон; 3 – метилетилкетон; 4 – циклопентанон; 5 – октанон-2.

Такого роду залежності для деяких ІА можна описати кількісно у вигляді кореляційних рівнянь типу $y = ax + b$ (y – оптимальна об’ємна частка кетону в суміші з ІР; x – сумарний заряд атомів С і О кетогрупи в молекулі відповідного кетону, розрахований квантово-хімічним методом) (рис. 5.5).

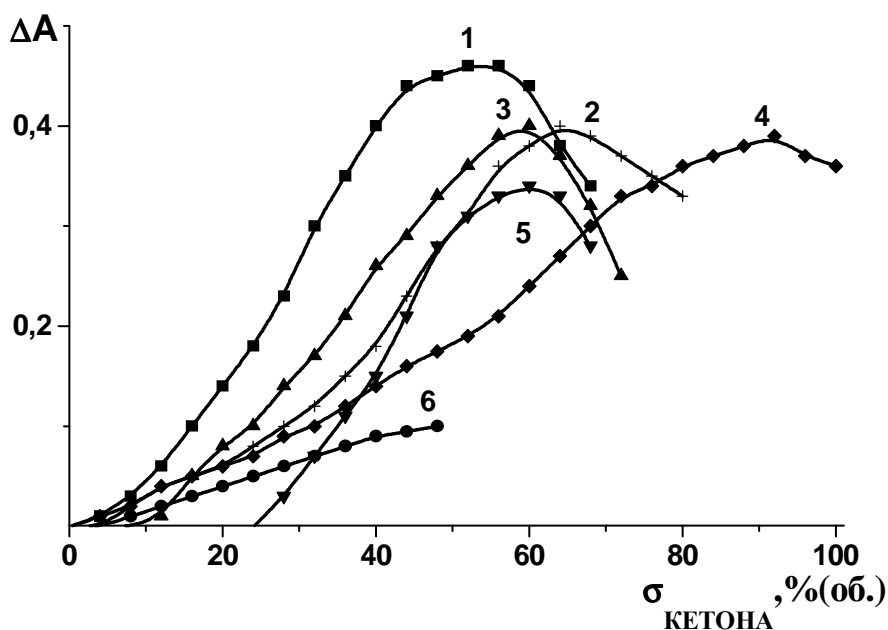


Рис. 5.4. Залежність оптичної густини екстрактів ІА ренію від вмісту кетонів у толуені; $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л Re(VI); $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л ББЧ; рН 7; 1 – циклогексанон; 2 – метилізобутилкетон; 3 – метилетилкетон; 4 - октанон-2; 5 – циклопентанон; 6 – ацетон.

Це дозволяє здійснювати цілеспрямований пошук та підбір сумішей органічних розчинників для екстракції ІА ренію.

Якщо у випадку гексану та CCl_4 ці залежності описуються прямою з високим значенням коефіцієнту кореляції ($r = 0,96 - 0,98$), то для сумішей кетонів з толуеном це проявляється в меншій мірі ($r = 0,46$). Це говорить про те, що толуен не є ІР, проявляє сольватуєчу дію і тому сольватуєча дія кетонів в деякій мірі нівелюється. Отже, якщо гексан та CCl_4 є розбавлювачами кетонів, то толуен виступає не тільки в ролі розбавлювача, але і екстрагента.

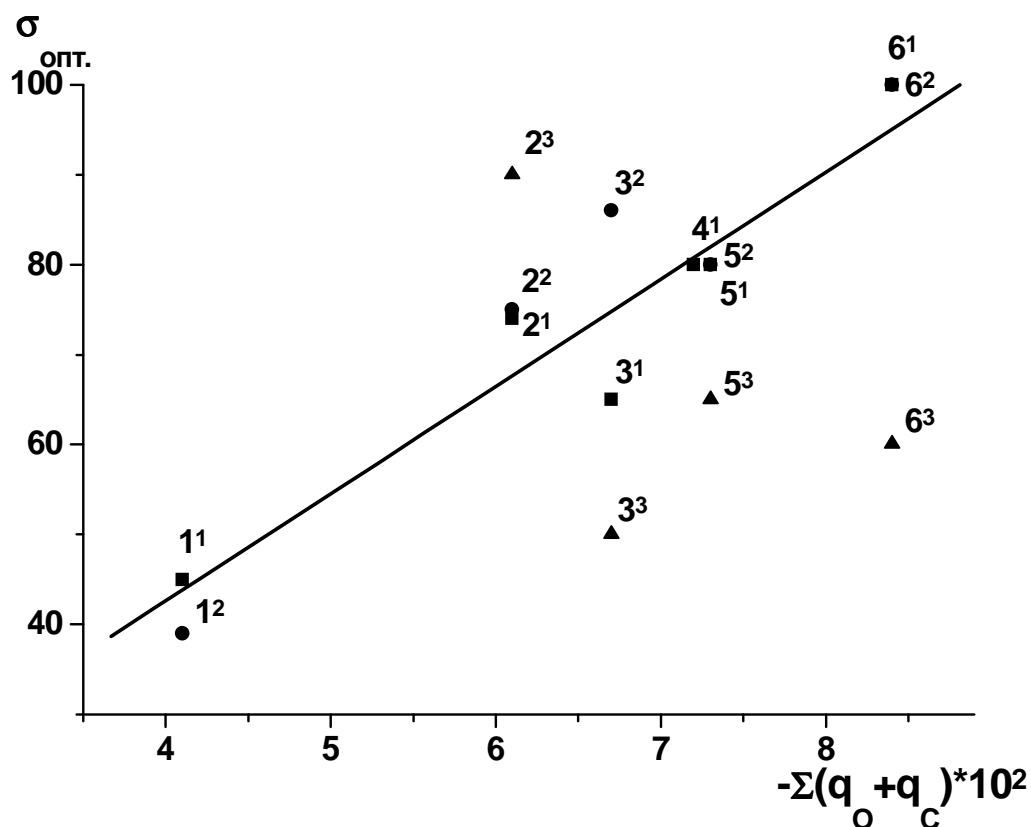


Рис. 5.5. Залежність між оптимальною об'ємною часткою кетонів у суміші з ІР для екстракції ІА (ReO_4^-)(ББЧ⁺) та сумарним зарядом на атомах кисню та карбону їх кетогрупи; ІР: 1¹- 6¹ – гексан; 1² – 6² – CCl_4 ; 1³ – 6³ – толуен; кетони: 1¹, 1² – ацетофенон; 2¹-2³ – циклогексанон; 3¹-3³ – циклопентанон; 4¹ – метилізопропілкетон; 5¹-5³ – метилізобутилкетон; 6¹-6³ – октанон-2.

Відомо, що діелектрична проникність (ДП) характеризує міру ослаблення електростатичної взаємодії між катіоном та аніоном в ІА [5]. В області низьких значень ДП притягання між іонами-партнерами в ІА збільшується, тому сполука існує переважно у вигляді ІА. По цій причині повинно існувати якесь оптимальне значення ДП екстрагента, коли буде спостерігатися максимальне вилучення ІА.

Таблиця 5.1

Залежність максимальної екстракції ІА ренію з ББЧ від складу суміші кетонів з ІР

Кетон	ІР	Оптимальна частка кетону в суміші з ІР, %(об.)	Аддитивне значення ДП суміші
Ацетофенон	гексан	45	9,6
	CCl ₄	39	9,4
Циклогексанон	гексан	60	10,4
	CCl ₄	80	13,3
	толуен	50	9,24
Метил-ізобутилкетон	гексан	80	10,9
	CCl ₄	78	9,9
	толуен	62	9,3
Метилетилкетон	гексан	80	14,6
	CCl ₄	60	12,2
	толуен	58	12,3
Метил-ізопропілкетон	гексан	80	12,9
Циклопентанон	гексан	72	10,2
	CCl ₄	70	10,9
	толуен	60	9,2
Октанон-2	гексан	95	10,4
	CCl ₄	95	9,58
	толуен	90	9,6

Для доказу цього нами було розраховано аддитивну діелектричну проникність сумішей ІР та АР, при яких досягається масимальна

екстракція ІА Ренію. Ця величина знаходиться в достатньо вузьких межах 9,2 – 14,6 (табл. 5.1).

При використанні сумішей дихлоретану (ДХЕ) чи хлороформу з ІР оптимальна екстракція ІА Ренію досягається при 45 %(об.) ДХЕ у випадку бензену, 80 %(об.) ДХЕ у випадку етилбензену та о-ксилену, а для CCl_4 , бутилбензену, гексилбензену, мезитилену, гексану та октану - в межах 70 - 80 %(об.) (рис. 5.6). Ступінь вилучення ІА Ренію сумішами ароматичних вуглеводнів з ДХЕ складу (1:1) складає для суміші бензену 94,1 % і

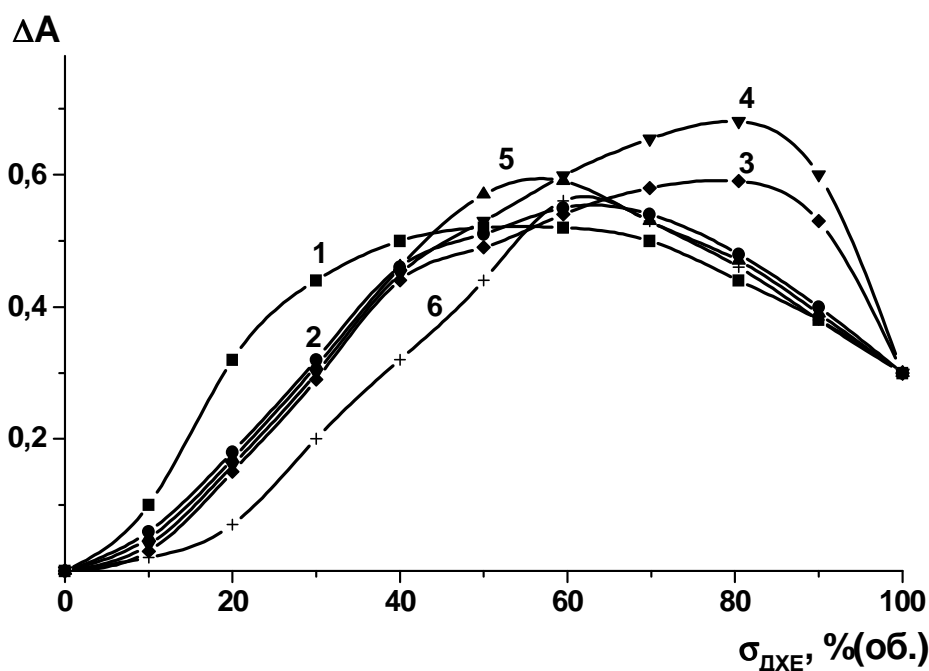


Рис. 5.6. Залежність оптичної густини екстрактів ІА Ренію з ББЧ сумішами дихлоретану з ароматичними вуглеводнями; $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л Re(VI); $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л ББЧ; рН 7; 1 – бензен, 2 – толуен, 3 – етилбензен, 4 – о-ксилен, 5 – м-ксилен, 6 – п-ксилен.

зменшується при переході до толуену (90,1 %) та етилбензену (87,6 %). О- і м-ксилен вилучають ІА Ренію краще (відповідно 84,4 і 89,3 %), ніж п-ксилен (80,5 %). Тобто, чим більш інертним є розчинник, тим більшою повинна бути концентрація активного розчинника в суміші для досягнення максимального вилучення ІА Ренію.

Симетричні за будовою карбоціанінові барвники утворюють з ренієм (VII) ІА, що досить добре вилучаються навіть індивідуальними ароматичними вуглеводнями (бензен, толуен) [251]. Але таку ж підвищену реакційну здатність вони проявляють і до супутніх Ренію елементів. Тому дані барвники є реагентами більш загальної дії, ніж несиметричні стирилові барвники і не можуть бути рекомендовані як ефективні екстракційні реагенти на Реній.

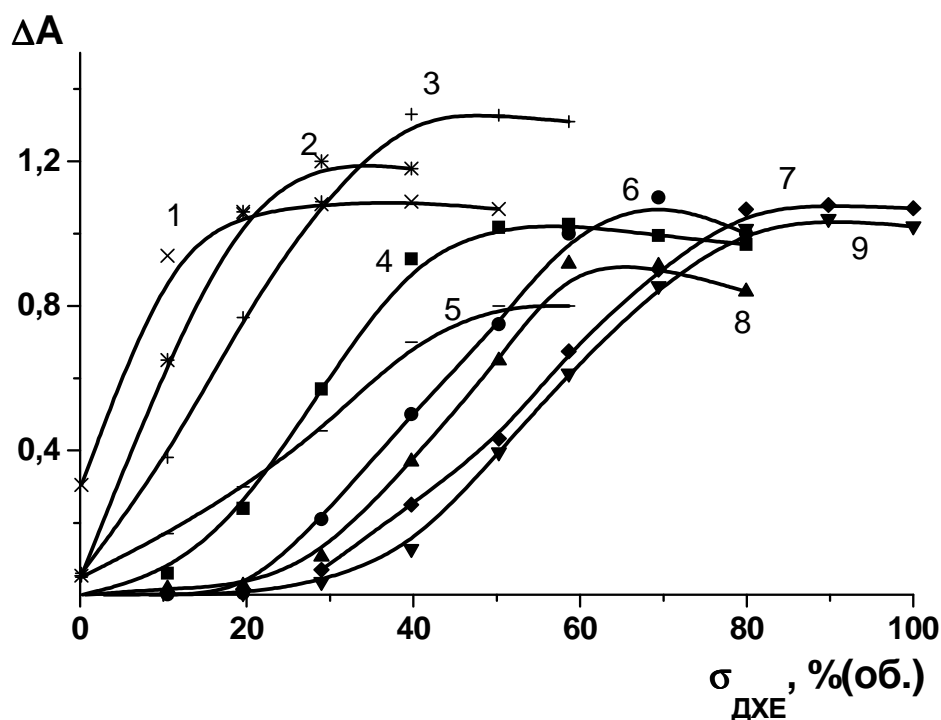


Рис. 5.7. Вплив вмісту дихлоретану у толуені на оптичну густину екстрактів Ренію з різними стириловими барвниками; $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л Re(VI) ; $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л барвника; рН 7; 1 – КФ; 2 – ФІС; 3 – АФЗР; 4 – ББЧ; 5 – ДБІС; 6 – 6НІС; 7 – АБЧ; 8 – 5НІС; 9 – КР2С.

При дослідженні екстракційної поведінки ІА ренію (VII) із стириловими барвниками, похідними ББЧ, виявилось, що оптимальний склад екстрагенту залежить від будови барвників. Як видно з рис. 5.7, оптимальна концентрація ДХЕ в сумішах з толуеном росте із зменшення

гідрофобності ІА (див. табл. 4.1). Така закономірність прослідковується в рядку ІА ренію (VII) з барвниками КФ – ФІС – АФЗР – ББЧ – ДБІС – КР2С – АБЧ. Для вилучення ІА ренію з 5- та 6-НІС необхідно мати більшу концентрацію ДХЕ у толуені, ніж у випадку ІА з ББЧ, хоча такі ІА і більш гідрофобні. Причиною цього є той факт, що введення NO_2 - групи у молекулу барвника призводить як до збільшення гідрофобності, так і до зменшення розчинності барвника (а, значить і ІА) взагалі. Очевидно, для покращення екстракції таких ІА визначальною є як діелектрична проникність, так і розчинна здатність екстрагента.

Дані, що характеризують вплив кислотності середовища на комплексоутворення і екстракцію ІА ренію, приведені на рис. 5.8. Перренат-іон вилучається з ціаніновими барвниками у широкому інтервалі кислотності від рН 12 до 4 моль/л H_2SO_4 . Обмеження інтервалу кислотності в сильнокислому і лужному середовищі обумовлюються протолітичними властивостями барвників і пояснюються переходом їх у нереакційноздатні протоновану та гідролізовану форми.

Екстракцію ІА Ренію можна проводити в присутності як неорганічних (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4), так і деяких органічних кислот (оцтова, лимонна, винна та ін.). Але використання деяких кислот не доцільне. Так, наявність азотної та фтороводневої кислот призводить до збільшення сигналу фону, а, отже, до зниження чутливості та селективності методу. Взагалі, екстракцію ІА ренію доцільно проводити із нейтрального чи слаболужного середовища (див. розділ 6).

Успішне використання, пошук та прогнозування реагентів, придатних для екстракційно-фотометричного визначення елементів, передбачає знання хімізму утворення, спектрофотометричних та екстракційних характеристик продуктів фотометричної реакції. Як правило, розв'язання цієї групи питань зводиться до встановлення складу сполук, що екстрагуються, їх стійкості та спектрофотометричних характеристик.

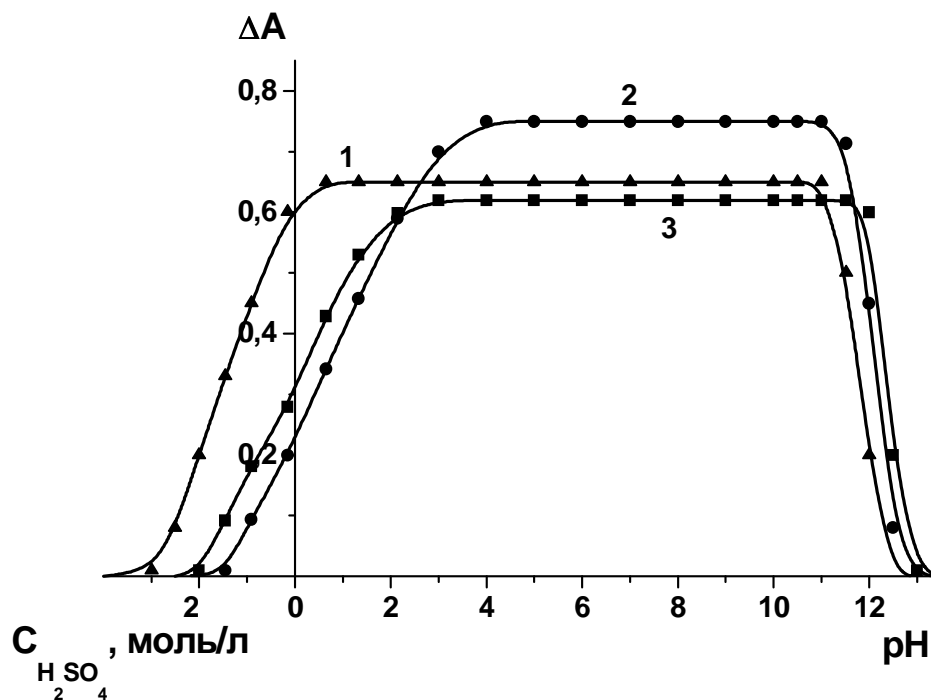


Рис. 5.8. Залежність оптичної густини екстрактив ІА ренію від кислотності середовища; 1 – АБЧ; 2 – ББЧ; 3 – АФЗР; $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л Re(VII) ; $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л барвника.

ІЧ-спектри барвників, виділених у вигляді ІА з різними простими (Cl^- , Br^-) та комплексними (ReO_4^- , ClO_4^-) аніонами як з водного розчину, так і з екстрактив, близькі. В них не спостерігається суттєвих змін в областях характеристичних частот. У ІЧ-спектрах хлоридних та бромідних солей барвників спостерігається широка, характеристична для коливань О-Н смуга в області $3200 - 3500 \text{ см}^{-1}$, яка відсутня в ІЧ-спектрах ІА ренію (VII) та хлору(VII). В останніх наявні смуги, характерні для ReO_4^- та ClO_4^- при 910 та $660, 1080 \text{ см}^{-1}$ відповідно [252]. Як приклад, на рис. 5.9 наводиться ІЧ-спектр хлоридної солі АФ та ІА (ReO_4^-)(АФ), виділеного із екстрактив. Невеликі зміни в положенні максимумів електронних спектрів поглинання водних розчинів барвників та екстрактив їх ІА пояснюється ефектом сольватохромії [253] (рис. 5.10).

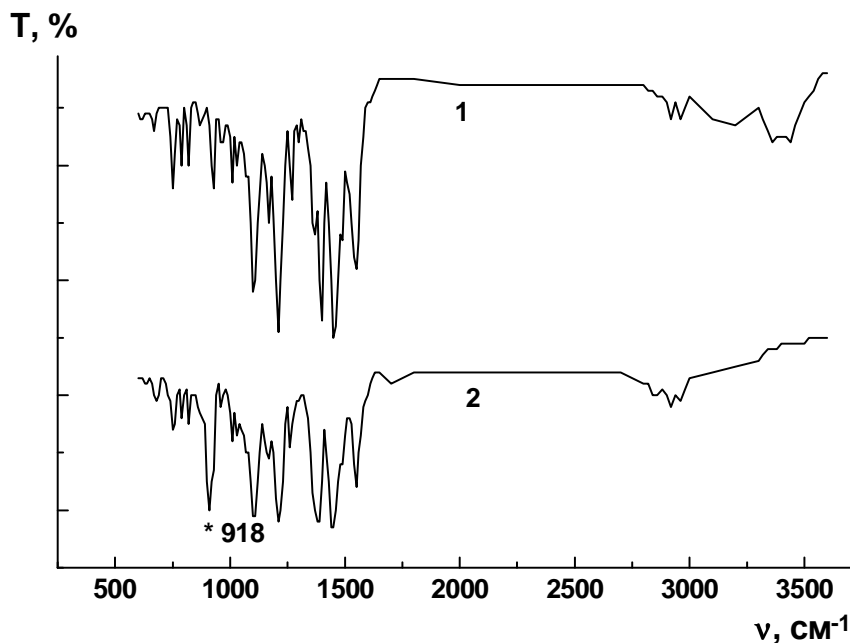


Рис. 5.9. ІЧ-спектр хлоридної солі АФ (1) та ІА (ReO_4^-)(АФ) (2), виділеного із екстрактів.

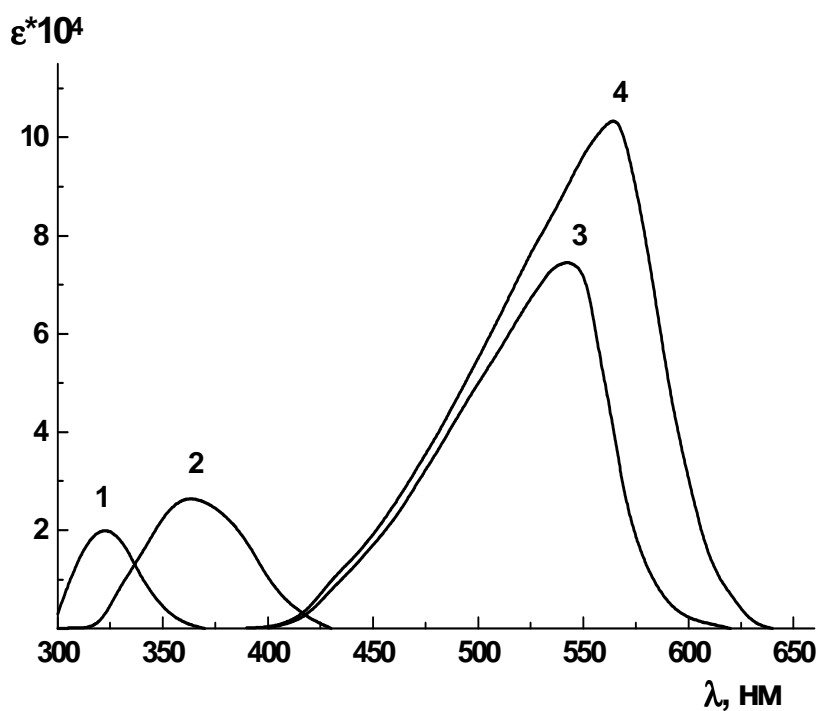


Рис. 5.10. Спектр світлопоглинання $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л барвника АФ3R (1-ROH; 2- HR^{2+} ; 3- R^+) і екстракту ІА Ренію з АФ3R (4) сумішшю толуену з ДХЕ (1:1).

Автори деяких робіт вважають ці факти недостатніми і розглядають такі сполуки не як іонні асоціати, а як зовнішньосферні комплекси [254,

255], вважаючи, що існує донорно-акцепторна взаємодія між координаційно-насиченим внутрішньосферним аніоном та катіоном основного барвника, який знаходиться у зовнішній сфері. На основі порівняння концентрацій парамагнітних центрів (ПМЦ), ІЧ-спектрів у барвниках акрифлавіну, акридинового жовтого та акридинового оранжевого з аніонами ReO_4^- , HgCl_3^- та SbCl_6^- [256 – 258] робиться висновок, що сполуки катіонів основних барвників із комплексними аніонами не можна розглядати як прості аніонні пари, а вони є зовнішньосферними комплексами, а хімічний зв'язок – з значною мірою ковалентності. Правда, в цих роботах жодного слова не сказано про контактні (сольватно не розділені) та сольватнорозділені іонні пари, оскільки всі дослідження проводилися виключно на порошкоподібних взірцях. Вірогідно, у розчиннах картина в значній мірі має відрізнятись.

Отримані нами спектри ПМР ціанінових барвників із різними аніонами також близькі. В роботі [259] показано, що в спектрах ПМР хлоридної солі АФ та ІА ренію (VII) з АФ зсуви протонів при атомах карбону на ділянці асоціації дещо відмінні (у CDCl_3). Аналогічні результати одержані при використанні різних розчинників. Відмічено, що ця відмінність зсувів протонів в меншій мірі проявляється у сильнополярних органічних розчинниках (DMCO-D_6). Це говорить про нуклеофільну сольватацію такими розчинниками катіонів ціанінових барвників, а отже, про конкурентну взаємодію розчинника та аніону з катіоном барвника. Тобто, проявляється диференціююча чи нівелююча дія органічних розчинників. Це свідчить про однаковий характер взаємодії при утворенні різних ІА, в якому домінуючою буде електростатична взаємодія між відповідним аніоном та катіоном ціанінового барвника.

Дослідження ІА з основними барвниками, реакцій їх утворення та екстракції, в здебільшого проводили спектрофотометричним методом. Співвідношення компонентів в екстрагованих ІА встановлювали методами зсуву рівноваги, ізомольної серії, Асмуса [260]. Як приклад, на рис. 5.11

приведено результати визначення співвідношення компонентів у ІА ренію(VII) із деякими ЦБ методом ізомольної серії.

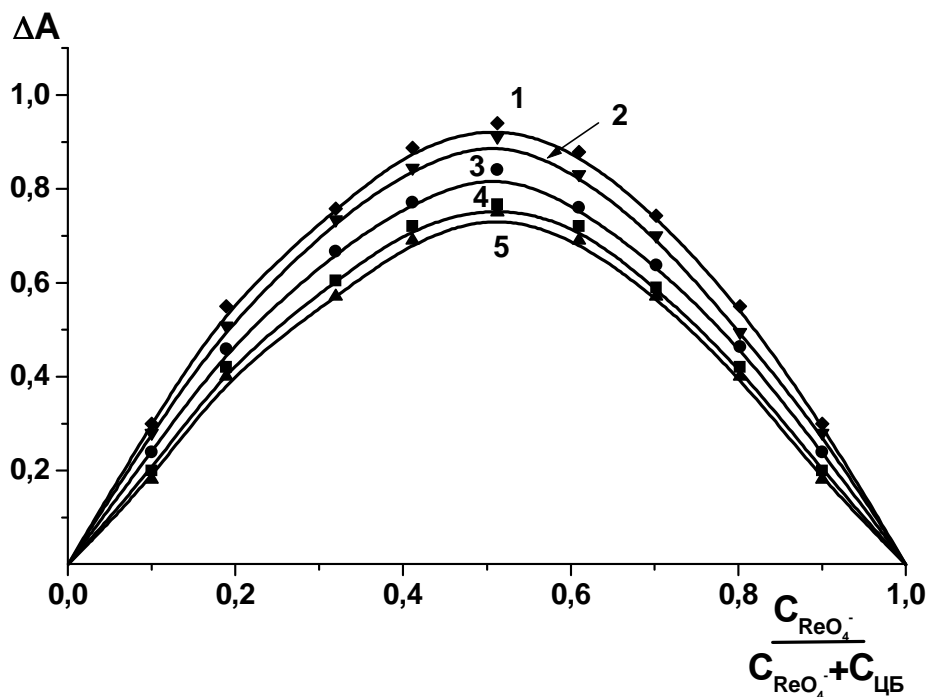
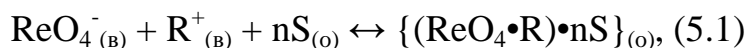


Рис. 5.11. Визначення співвідношення компонентів у ІА ренію(VII) з ФІС (1), КФ (2), 5НІС (3); ББЧ (4); ДБІС (5); толуен+ДХЕ.

Аналогічні результати одержані методом зсуву рівноваги (рис. 5.12).

Як видно, в більшості випадків утворюються і екстрагуються ІА складу $(\text{ReO}_4)^- : \text{R}^+ = 1:1$ (де R^+ - однозарядний катіон ЦБ).

Рівняння утворення та екстракції ІА Ренію можна записати, як:



S – молекула органічного розчинника.

Тоді отримаємо рівняння (5.2), яке дозволяє розрахувати величину K_{ex} :

$$\lg D = \lg K_{\text{ex}} + \lg [\text{R}^+] + n \cdot \lg [\text{S}] \quad (5.2).$$

Параметри екстракційної рівноваги ІА Ренію з ББЧ при екстракції сумішами інертних розчинників з дихлоретаном

ІР	Параметр розчинності	Сольватне число по дихлоретану	Коефіцієнт кореляції
Бензен	9,1	2,91	0,96
Толуен	9,0	3,00	0,99
Етилбензен	8,9	3,08	0,95
о-Ксилен	8,9	4,05	0,98
м-Ксилен	8,8	4,20	0,99
Бутилбензен	8,6	5,26	0,98
CCl ₄	8,7	5,93	0,96
Гексан	7,3	6,60	0,99
Гексилбензен	-	7,43	0,99

Значення $\lg K_{ex}$, розраховані при екстракції ІА Ренію з ББЧ сумішами різних ІР з дихлоретаном коливаються від 2,8 у випадку бензену до -2,4 у випадку гексилбензену. А сольватне число, (розраховане методом найменших квадратів за програмою STAT13 [261]), може бути своєрідною характеристикою інертності розчинника. Воно близьке до 3 для бензену, толуену і етилбензену; рівне 4 – для о- і м-ксилену та 5 – для бутилбензену (табл. 5.2). Для ще більш інертного розчинника CCl₄ воно наближається до 6, а для гексану і гексилбензену відповідно рівне 6,6 та 7,4. Одержані дані свідчать про неспецифічну сольватацію ІА Ренію при екстракції і дозволяють розмістити інертні розчинники за їх екстракційною здатністю в ряд: бензен > толуен > етилбензен > о-ксилен ~ м-ксилен > бутилбензен >> CCl₄ > гексан > гексилбензен, що в цілому співпадає із зменшенням їх

розчинної здатності за Гільдебрандом [262] і підтверджують дані, отримані раніше в [263].

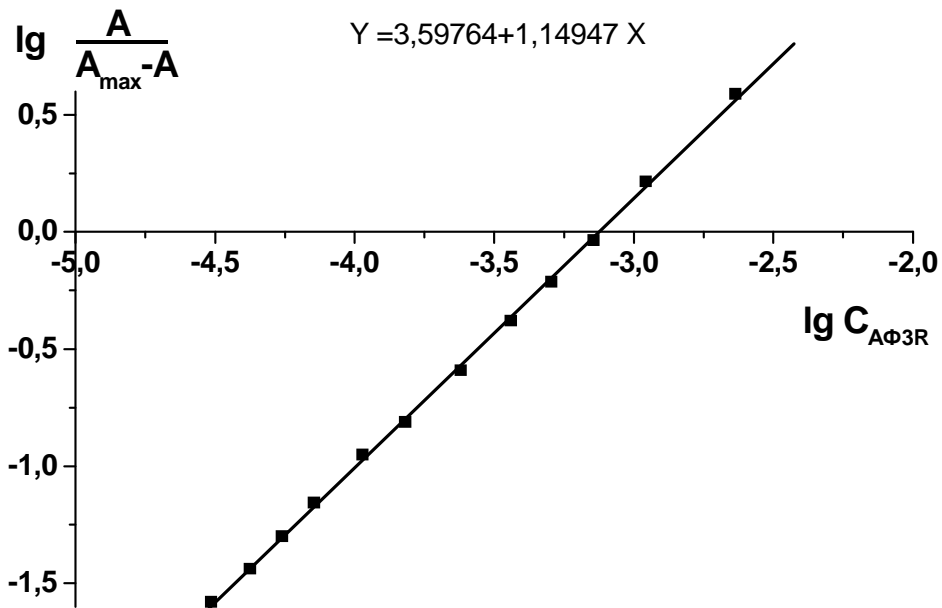


Рис. 5.12. Ілюстрація до визначення співвідношення компонентів у ІА ренію (VII) з АФЗR методом зсуву рівноваги.

Отримані ІА Ренію з ціаніновими барвниками володіють високою інтенсивністю забарвлення ($\epsilon = (2,0 - 12,8) \cdot 10^4$), мінімальним сигналом фону ($A_{\text{к}}/A_{\text{х}} = 2,4 - 57,0$) та добрими екстракційними показниками (R досягає значень 96 – 99 %) (табл. 5.3.).

Як впливає із рівняння 1.3, константа утворення ІА в значній мірі залежить від діелектричної проникності розчину. Оскільки величина $K_{\text{ІА}}$ обернено пропорційна від ДП розчину, то зменшення останньої має привести до зростання стійкості ІА. Зменшити значення ДП розчину можна введенням електролітів. При дослідженні утворення та екстракції ІА галогенідних аніонних комплексів Феруму, Галію, Індію, Телуру, Хрому та ін. з основними барвниками виявилось, що введення великих кількостей галогенідів лужних та лужно-земельних металів, літію призводить до значного покращення екстракції вищезгаданих ІА [47-56].

Таблиця 5.3

Основні хіміко-аналітичні характеристики ІА Ренію з ціаніновими барвниками при екстракції сумішами органічних розчинників

ЦБ	Екстрагент	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$A_{\text{к}}/A_{\text{х}}$	R, %
1	2	3	4	5	6
АФ	толуен	555	7,7	52,1	57,8
АФЗР	толуен:ДХЕ (1:1)	565	10,5	16,7	95,8
	толуен: CHCl_3 (1:1)	568	9,2	10,0	93,6
	толуен:МЕК (1:1)	564	10,7	8,11	92,9
	толуен:ЦГНН (1:1)	564	8,7	2,4	97,2
	толуен:ОНН-2 (2:3)	563	7,0	5,67	85,5
	толуен:НБ (9:1)	558	9,2	26,5	69,8
АБЧ	толуен:ДХЕ (3:1)	540	5,7	7,8	77,6
КР	толуен:ДХЕ (2:1)	560	7,5	23,5	73,5
	CCl_4 :ДХЕ (2:3)	561	6,7	7,7	81,7
ББЧ	бензен:ДХЕ (2:3)	552	9,3	57,0	95,5
	толуен:ДХЕ (1:1)	552	9,2	14,6	-
	о-ксилен:ДХЕ (2:3)	553	7,9	10,5	-
	м-ксилен:ДХЕ (2:3)	553	10,0	20,8	96,2
	п-ксилен:ДХЕ (2:3)	553	10,0	31,0	90,7
	Гексан:МЕК (2:3)	552	2,3	14,5	67,0
	Гексан:МІБК (2:3)	550	2,3	15,0	69,1
	Гексан:МІПК (2:3)	551	3,7	-	61,9
	Гексан:ЦГНН (2:3)	551	5,7	9,5	88,1
	Гексан:ОНН-2 (2:3)	551	3,7	23,0	60,0
	Гексан:ЦПНН (2:3)	551	2,0	13,0	80,2
	Гексан:АФНН (3:2)	550	5,9	36,0	84,2

1	2	3	4	5	6
ББЧ	CCl ₄ :ЦГНН (3:2)	548	7,5	8,5	75,7
	CCl ₄ :МІБК (2:3)	547	6,5	5,3	84,4
	CCl ₄ :ЦПНН (2:3)	546	3,9	4,0	52,8
	CCl ₄ :МЕК (2:3)	547	6,3	6,4	88,0
ФІС	Толуен:ДХЕ (7:3)	568	8,6	38,2	92,1

Аналогічного ефекту очікували і для екстракції ІА Ренію. Проте отримали лише при використанні в якості фонових електролітів сульфатів лужних металів, літію, магнію чи амонію. Як видно із рис. 5.13, при вмісті сульфатів понад 1 моль/л екстракція ІА Ренію з ББЧ бенzenом значно покращується.

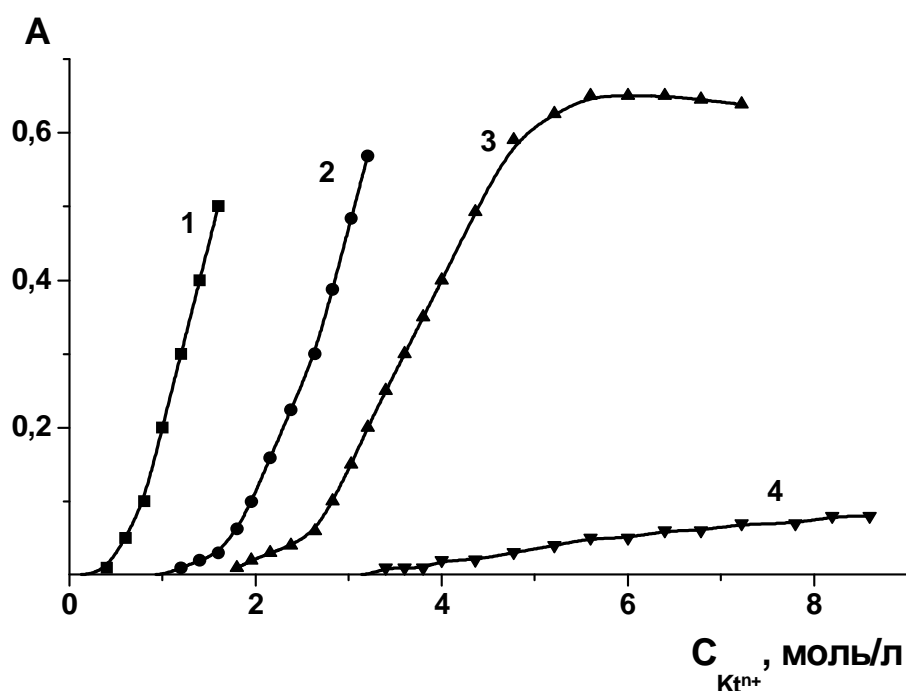


Рис. 5.13. Вплив концентрації солей на оптичну густину бензеньних екстрактів ІА Ренію з ББЧ; 1 – MgSO₄; 2 – Na₂SO₄; 3 – (NH₄)₂SO₄; 2·10⁻⁵ моль/л Re(VII); 2·10⁻⁴ моль/л ББЧ.

Величина екстракції ІА ренію залежить як від концентрації, так і від природи електроліту. Відомо, що чим більший заряд катіону висолювача, тим більше є його висолююча дія. Так, оптимальна концентрація висолювача в ряду сульфатів металів зростає в ряду $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+$. У цьому ж ряду міняється і величина теплоти гідратації катіонів металів.

Ступінь гідратації іонних асоціатів ренію головним чином залежить від гідрофобності барвника, а отже, від наявності у його молекулі різних структурних фрагментів. Як видно із рис. 5.14, при екстракції ІА Ренію бутилацетатом, для барвників КФ та СБЧ для повного вилучення

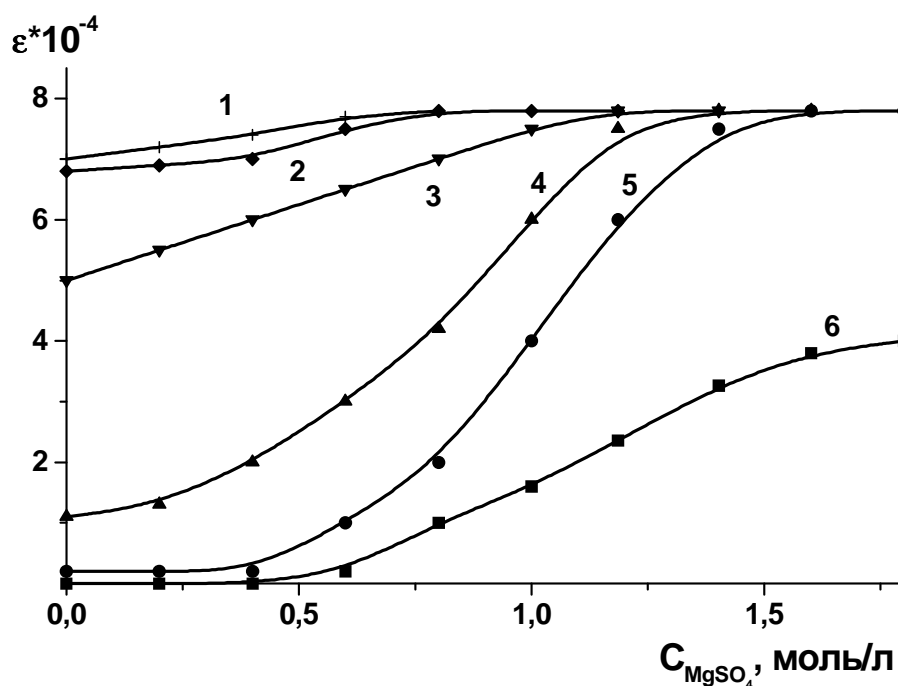


Рис. 5.14. Вплив концентрації сульфату магнію на чутливість реакції стирилових барвників з ренієм при екстракції бутилацетатом;
1 – КФ; 2 – СБЧ; 3 – АФЗР; 4 – ББЧ; 5 – КР2С; 6 – АБЧ.

достатньо створювати концентрацію сульфату магнію у розчині 0,2 – 0,5 моль/л. Для ІА, утворених барвниками АФЗР та ББЧ оптимальна

екстракція спостерігається при 1,2 та 1,4 моль/л $MgSO_4$. А для барвників із сильно гідрофільними -Cl та -CN групами (КР2С, АБЧ) концентрація солі має бути ще більшою.

В цілому, за зменшенням екстракційної здатності по відношенню до Ренію стирилові барвники можна розмістити в ряд: КФ > ФІС > АФ3R > ББЧ > ДБІС > 6НІС > 5НІС > АБЧ ~ КР2С.

5.2. Екстракція з водно-органічного середовища

Екстракційні системи, що використовувалися нами для ефективного вилучення ІА Ренію, у випадку Вольфраму виявились непридатними. Спроби екстрагувати утворені у водній фазі ІА Вольфраму індивідуальними розчинниками чи їх сумішами не дали позитивного результату. В принципі, цього і слід було очікувати, так як в літературі не описано жодного випадку екстракційно-фотометричного визначення оксоаніонів W(VI) основними барвниками. Можливість такого визначення проявляється лише при переводі Вольфраму у аніонні тіоціанатний чи пірокатехінатний комплекси [264, 265]. Проте такі методи малоселективні.

Із літератури відомо, що використання водно-органічних середовищ призводить до збільшення чутливості та вибіркової визначення елементів, швидкості фотометричних реакцій, що дає перспективу використання цих середовищ в автоматичних методах аналізу [266, 267]. Використання водно-органічних середовищ дало змогу значно розширити можливості екстракційно-фотометричних методів з використанням основних барвників [59-63].

У роботі [268] показано, що у водно-диметилформагідних розчинах можлива негативна сольватація, що пояснюється більшою рухливістю молекул води у гідратній сфері в порівнянні з з молекулами в об'ємі. Введення диметилформаміду (ДМФА) вносить великий вклад у

руйнування структури води. Із даних роботи випливає, у водно-ДМФА середовищах Вольфрам поводить себе доста специфічно [269].

Нами встановлено, що попереднє введення до складу водної фази донорно-активних розчинників, що змішуються з водою (діоксан, ацетон, диметилформамід (ДМФА), гексаметиленфосфортриамід (ГМФТА), диметилсульфоксид (ДМСО)) призводить до суттєвого покращення екстракції ІА Вольфраму з ЦБ (рис. 5.15). При цьому, оптимум екстракції ІА вольфраму толуеном при використанні ДАР з високою донорною здатністю ДМФА, ДМСО, ГМФТА досягається вже при їх вмісті у водній фазі 20 – 40 %(об.), а для розчинників з низькою донорною здатністю (ацетон, діоксан) – при концентрації 35 – 60 %(об.). Такий характер залежності спостерігається тільки при використанні симетричних ціанінових барвників.

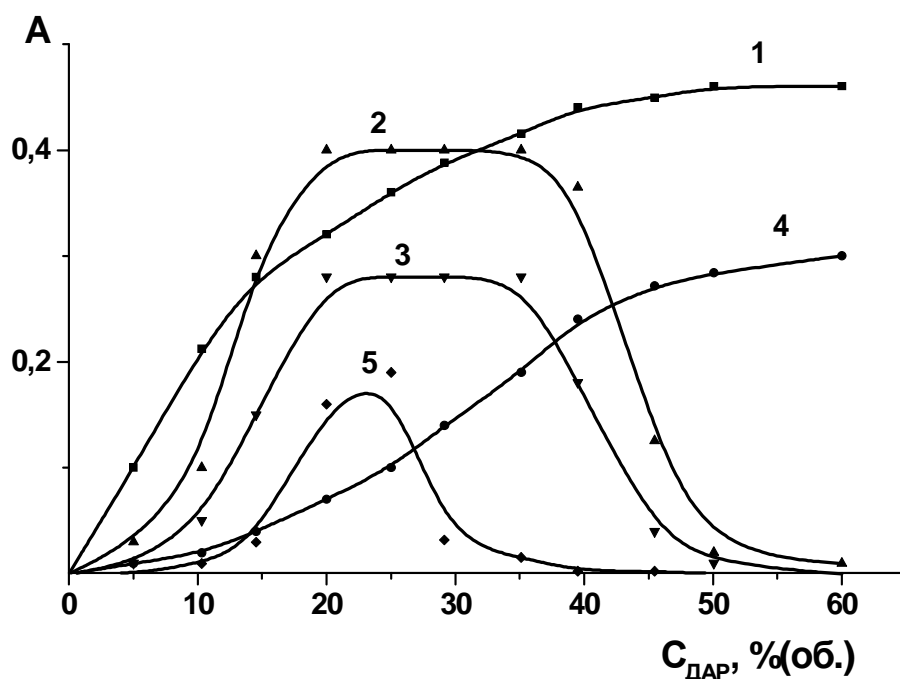


Рис.5.15. Вплив природи та вмісту донорно-активного органічного розчинника на оптичну густину толуеньних екстрактів ІА Вольфраму. $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л W(VI); $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л АФ; рН 4; 1 – ацетон; 2 – ДМФА; 3 – ДМСО; 4 – діоксан; 5 – ГМФТА.

ІА Вольфраму із стириловими барвниками добре вилучаються ароматичними вуглеводнями із водно-ацетонового середовища (рис.5.16). Цікаво відмітити, що ІА вольфраму добре вилучаються вже при вмісті ацетону у водній фазі 20 – 40 %(об.), коли молібден - тільки при вмісті 45 – 70 %(об.). ІА хрому (VI) при цих умовах не вилучаються (рис. 5.16).

Якщо при екстракції ІА ренію ефективними в аналітичному плані виявились стирилові барвники, то для значно більш екстракційно-інертних оксианіонів Вольфраму – карбоціанінові барвники. У випадку стирилових барвників здебільшого приходиться мати справу з значно складнішою системою: екстракцію ІА вольфраму із водно-диметилформагідного (диметилсульфоксидного) середовища сумішами інертних та активних розчинників (рис. 5.17). Це суттєво знижує аналітичну цінність таких ІА.

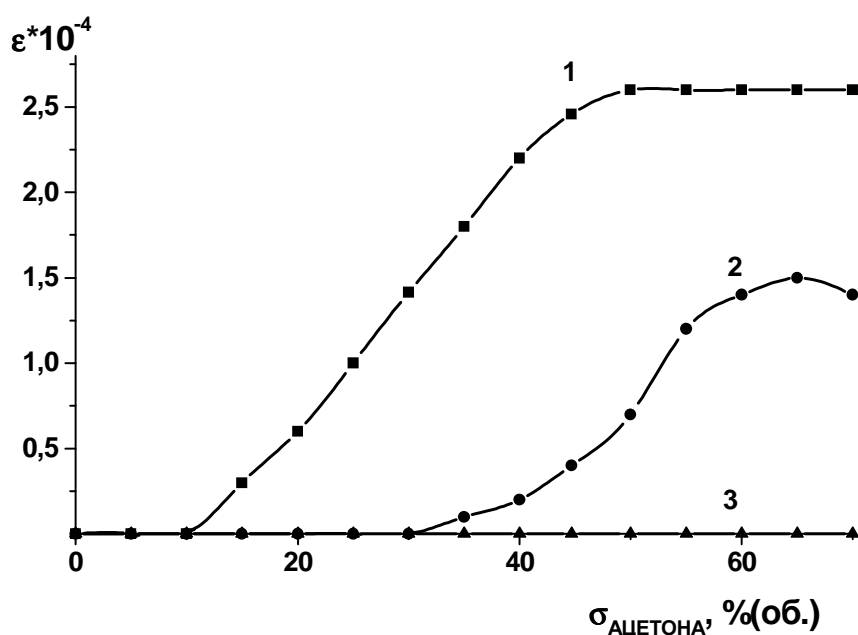


Рис. 5.16. Залежність чутливості реакції Вольфраму (1), Молібдену (2) та Хрому (3) з ББЧ при екстракції бенzenом. $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л EO_4^{n-} ; $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ББЧ; рН 2.

На утворення та екстракцію ІА Вольфраму впливає порядок зливання розчинів (табл. 5.4). Максимальне значення чутливості спостерігається, коли до розчину барвника з ДМФА додаємо розчин, який містить

Вольфрам, створюємо необхідну кислотність, додаємо толуен та екстрагуємо.

Таблиця 5.4

Вплив порядку зливання реагентів на світлопоглинання толуєньних

екстрактів ІА Вольфраму з АФ

($2 \cdot 10^{-5}$ моль/л WO_4^{2-} ; $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л АФ; рН 4; 40 % (об.) ДМФА

Послідовність зливання розчинів	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
ДМФА + АФ + WO_4^{2-} + H_2SO_4	3,2
ДМФА + WO_4^{2-} + АФ + H_2SO_4	3,2
ДМФА + АФ + H_2SO_4 + WO_4^{2-}	1,6
ДМФА + H_2SO_4 + АФ + WO_4^{2-}	1,6
АФ + WO_4^{2-} + H_2SO_4 + ДМФА	0,2
АФ + WO_4^{2-} + ДМФА + H_2SO_4	2,4
ДМФА + H_2SO_4 + WO_4^{2-} + АФ	1,4

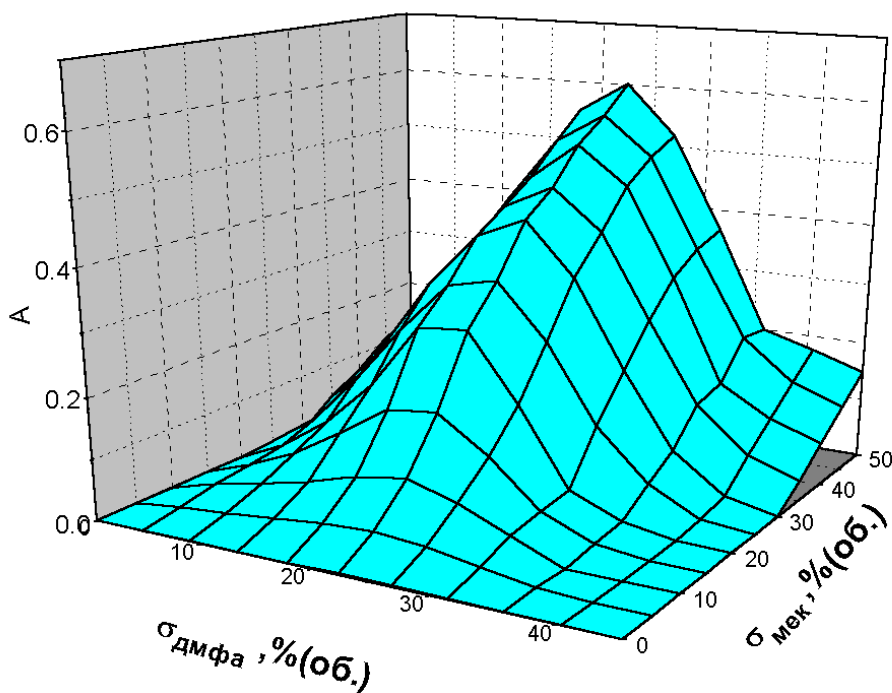


Рис. 5.17. Вплив концентрації диметилформаміду на екстракцію ІА

Вольфраму з ББЧ сумішами толуену з метилетилкетонем.

$2 \cdot 10^{-5}$ моль/л W(VI); $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ББЧ; рН 2.

На утворення та екстракцію Вольфраму значною мірою впливає і кислотність середовища. На рис. 5.18 для прикладу приведено вплив кислотності середовища на оптичну густину екстрактів ІА. Видно, що з водно-ацетонового та водно-діоксанового середовища ІА вилучається толуеном у широкому інтервалі кислотності (рН 0 – 5).

Обмеження інтервалу кислотності в сильнокислому та лужному середовищі обумовлюється протолітичними властивостями складових ІА і переходом їх у нереакційноздатні форми. Згідно з даними Яцимірського і Романова, максимальний вихід протонірованої форми вольфрамату HWO_4^- спостерігається при рН 3, а при рН > 5 переважає непротонітована форма WO_4^{2-} [270].

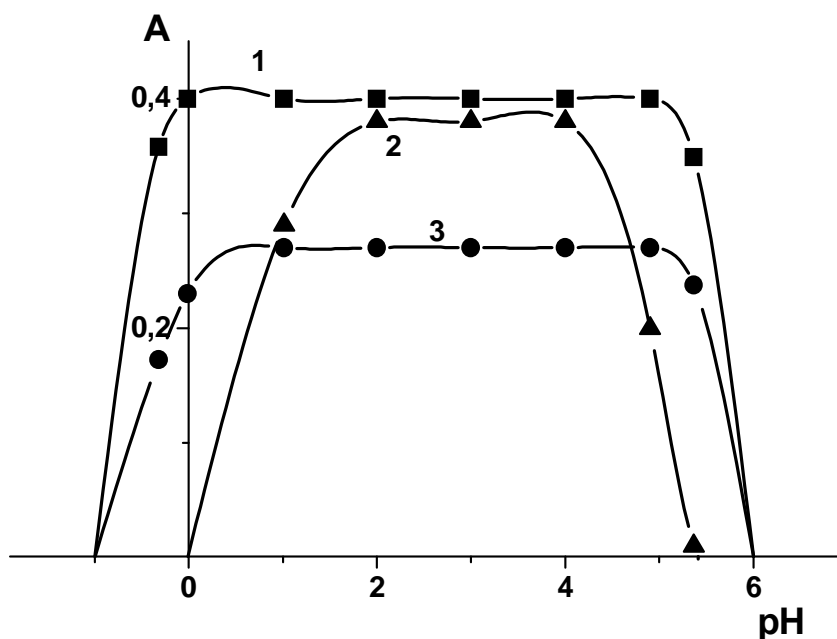


Рис. 5.18. Вплив кислотності середовища на оптичну густину екстрактів ІА Вольфраму з АФ. 1 – 40 %(об.) ацетону; 2 – 60 %(об.) діоксану; 3 – 40%(об.) ДМФА; $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л W(VI); $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л АФ.

Досліджено також вплив концентрації барвників на утворення та екстракцію ІА Вольфраму. Максимальний вихід ІА спостерігається при $(0,2 - 2,0) \cdot 10^{-4}$ моль/л барвника і практично не залежить від складу водно-

органічної фази. Як приклад, на рис. 5.19 показано вплив концентрації ДБІК на екстракцію ІА Вольфраму бенzenом.

Рівновага при екстракції ІА Вольфраму з ціаніновими барвниками досягається за 10 – 15 секунд, і оптична густина стійка не менше 12 годин. Оптимальне співвідношення фаз дорівнює 1:1. Молярне співвідношення основних компонентів в ІА, встановлене методами ізомолярної серії, зсуву рівноваг та Асмуса, переважно рівне 1:1. Це свідчить про екстракцію в оптимальних умовах ІА складу $(\text{HWO}_4^-)(\text{R}^+)$, де R^+ - катіон ціанінового барвника.

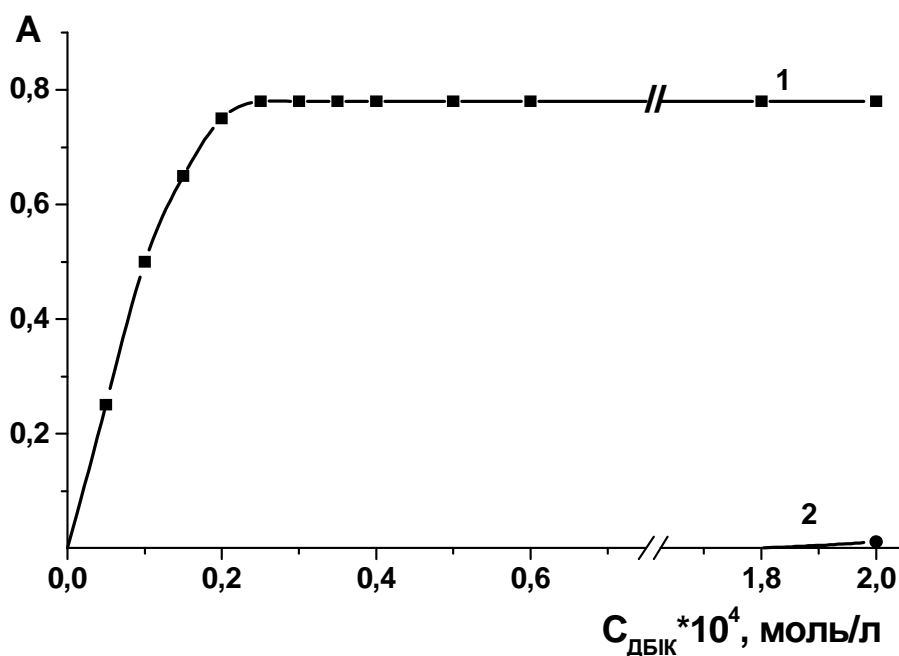


Рис.5.19. Вплив концентрації ДБІК на оптичну густину бензених екстрактів ІА Вольфраму (1) та реактиву (2).

$4 \cdot 10^{-5}$ W(VI); pH 3; 36 % (об.) ДМФА.

Цікаво відзначити, що попереднє введення деяких ДАР (ДМФА, ДМСО, ГМФТА) збільшує не лише чутливість, але і селективність екстракційно-фотометричного визначення Вольфраму (рис. 5.20). У випадку екстракції ФА, утворених однозарядними оксоаніонами (ReO_4^- , ClO_4^- , IO_4^-) та ЦБ, спостерігається вже не синергетичний, а

антагоністичний ефект. WO_4^{2-} , звичайно ж, гідратований значно сильніше, ніж однозарядні іони ReO_4^- , ClO_4^- , IO_4^- , а тому ІА Вольфраму не вилучається з водного середовища. При введенні ДАР відбувається зниження ступеню гідратації вольфрамату за рахунок заміни (блокування) молекул води молекулами ДАР. При концентрації ДМФА у водній фазі 30 – 40 % (об.) можна селективно вилучати ІА Вольфраму на фоні перренату, перхлорату, хлорату та інших аніонів. Такий аномальний характер екстракції зустрічається в хімії дуже рідко і вперше описаний академіком Ю.О.Золотовим із співробітниками при дослідженні екстракційної здатності динітродиноніл- і динітродиоктилстаннатів [271].

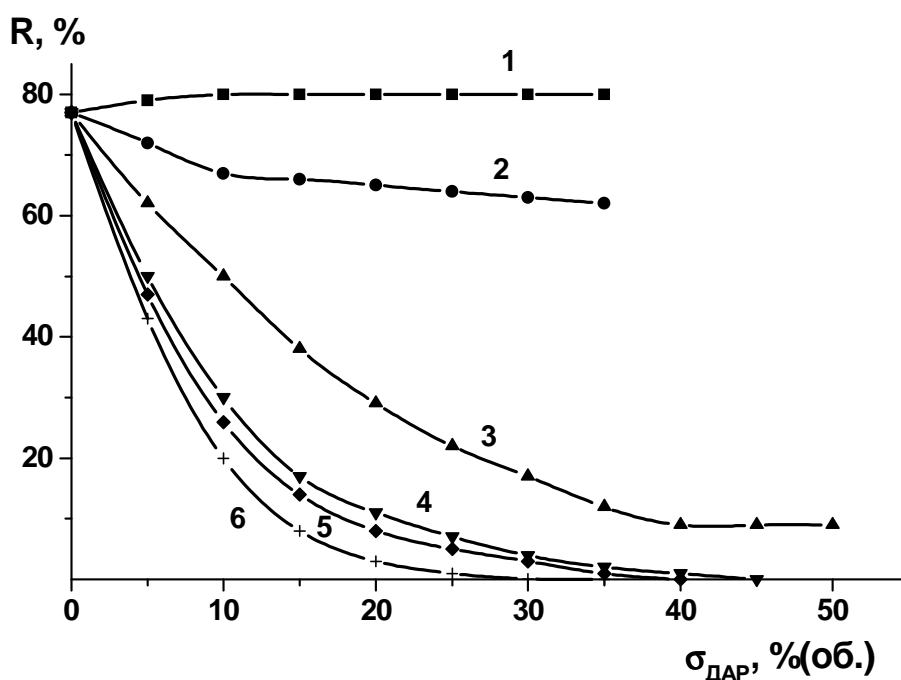


Рис. 5.20. Розподіл ІА Ренію з 5НІК між водно-органічною фазою та бутилацетатом в залежності від введеної кількості ДАР у водну фазу; $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л ReO_4^- ; $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л 6НІК; 1 – ацетон; 2 – етанол; 3 – діоксан; 4 – ДМФА; 5 – ДМСО; 6 – ГМФТА

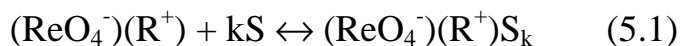
У чому ж може бути причина такої різної поведінки ІА ЦБ, утворених різними оксианіонами?

В утворенні ІА визначальну роль відіграють ділянки барвників (з максимальною зосередженістю позитивного заряду, які відповідають за асоціативні властивості). При взаємодії ЦБ ДАР має місце нуклеофільна сольватація, отже, переважно атакуються позитивно заряджені ділянки. В зв'язку з цим може мати місце конкуренція між аніоном та ДАР.

Здатність розчинників до нуклеофільної атаки кількісно характеризують параметром нуклеофільності (В) [239]. Чим більша ця величина, тим сильніша нуклеофільна сольватація. При інших рівних умов сольватація ЦБ такими розчинниками, як ДМСО, ДМФА (В відповідно рівні 362 та 291) повинна проявлятися значно сильніше, ніж ацетоном чи етанолом (В відповідно рівні 244 та 218). Дані, приведені на рис. 5.20, підтверджують це. Так, з водного середовища бутилацетатом вилучається біля 78% ІА Ренію бНІК. При введенні розчинників, які здатні сильно сольватувати бНІК (ДМФА, ДМСО, ГМФТА, діоксан), спостерігається подавлення екстракції ІА і вже при їх вмісті у водній фазі 30-40 % (об.) ІА майже не переходить в фазу бутилацетату ($R \ll 5\%$). Розчинники з низькою сольватуючою здатністю (ацетон, етанол) на розподіл ІА Ренію майже не впливають.

При екстракції в присутності ДАР слід врахувати і розподіл між фазами самого ДАР. За величиною констант розподілу між водою та бутилацетатом дані ДАР можна умовно розділити на дві групи: ДАР, що в значній мірі ($K_d \gg 0,01$) переходять у фазу бутилацетату (ацетон, етанол) і розчинники, які практично не переходять ($K_d \ll 0,01$) у фазу бутилацетату (ДМФА, ДМСО, ГМФТА) [197]. Як видно, прослідковується така закономірність: ІА Ренію переважно буде знаходитися у фазі де переважно знаходиться ДАР. Це відбувається по тій пичині, що ІА із досліджуваних компонентів (вода, бутилацетат, ДАР) максимальну розчинність має у ДАР.

Якщо процес нуклеофільної сольватації барвника ДАР (S) виразити рівнянням:



і прийняти до уваги, що в органічну фазу переходить переважно несольватована ДАР форма ІА, то вираз для розрахунку коефіцієнта розподілу ІА можна записати, як:

$$D = [(\text{ReO}_4^-)(\text{R}^+)]_o / [(\text{ReO}_4^-)(\text{R}^+)]_в + [\text{RS}_k]_в \quad (5.2)$$

Після нескладних перетворень (при $[\text{ReO}_4^-] = \text{const}$) отримаємо рівняння прямої:

$$\lg(K_d/D - 1) = \lg K_s + k \lg[S] \quad (5.3).$$

останнє рівняння дозволяє розрахувати значення K_s (константа сольватації барвника ДАР) і сольватне число k для різних розчинників. Отримані таким чином результати при екстракції ІА Ренію з бНІК бутилацетатом в присутності різних ДАР, приведені в табл. 5.5. Таким чином, найбільш ефективними в плані пригнічення екстракції ІА Ренію виявились розчинники з низькими значеннями K_d і високою сольватуючою здатністю (ДМФА, ДМСО, ГМФТА, діоксан).

Таблиця 5.5

Сольватні числа (k) та константи сольватації (K_s) ІА Ренію з бНІК ДАР при екстракції бутилацетатом

ДАР	Параметр нуклеофільності	k	K_s
Диметилформамід	291	0,39	0,17
Диметилсульфоксид	362	0,4	0,09
Гексаметил-фосфортриамід	-	0,42	-0,08
Діоксан	-	0,46	0,27

Таблиця 5.6

Основні спектрофотометричні та екстракційні характеристики ІА

Вольфраму з ціаніновими барвниками

Барвник	Екстрагент	Склад водно-органічної фази; σ , %(об.)	λ_{\max} , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	A_K/A_X	R, %
АФ	бензен	диметилформамід; 30,0	556	3,3	66,0	99,4
	толуен	те ж	556	2,8	94,0	92,1
	о-ксилен	- " -	557	2,1	82,0	85,1
	толуен	гексаметилфосфор-триамід; 24,0	557	2,0	80,0	79,9
	те ж	ацетон; 40,0	553	3,4	8,0	-
БДК	бензен	те ж	562	4,3	9,0	-
	те ж	діоксан; 50	562	3,5	14,0	-
	- " -	гексаметилфосфор-триамід; 25,0	565	2,4	75,0	80,4
	- " -	диметилсульфоксид; 30	565	2,1	66,0	78,1
	- " -	диметилформамід; 30,0	564	3,7	95,0	89,6
	толуен	те ж	564	3,2	74,0	81,3
	етилбензен	- " -	564	2,9	63,2	76,2
	п-ксилен	- " -	565	2,1	50,2	74,0
ББЧ	бензен	ацетон; 50,0	556	2,3	14,4	-
	толуен:МЕК (1:1)	диметилформамід; 25,0	555	2,1	26,2	97,2
АФ3R	бензен	ацетон; 50,0	562	2,6	22,4	-
КР2С	те ж	те ж	558	2,0	25,3	-
АБЧ	- " -	- " -	546	1,9	15,8	-
ДБІС	- " -	- " -	559	2,1	20,4	-

В оптимальних умовах утворення та екстракції ІА Вольфраму з ЦБ досліджені спектри світлопоглинання та розраховані їх основні спектрофотометричні та екстракційні характеристики (табл. 5.6).

Висновки до розділу 5

Іонні асоціати, утворені за участю ренію (VII) та стирилових барвників, добре екстрагуються сумішами інертних (гексан, толуен, бензен, CCl_4) та активних (кетони, галогенпохідні вуглеводнів) розчинниками. На екстракцію впливає природа і концентрація як ІР, так і АР.

В даних екстракційних системах має місце неспецифічна сольватація, а сольватне число може бути своєрідною характеристикою інертності розчинника. Суттєво покращити екстракцію ІА Ренію з ЦБ можна введенням великих кількостей фонового електроліту (сульфатів лужних металів, амонію чи магнію).

Попереднє введення до складу водної фази донорно-активних розчинників, що змішуються з водою (діоксан, ацетон, диметилформамід, диметилсульфоксид) призводить до суттєвого покращення екстракції ІА вольфраму. При використанні ДАР з високою донорною здатністю (ДМФА, ДМСО, ГМФТА, діоксан) проявляється синергетичний ефект при екстракції ІА вольфраму та антагоністичний ефект для ІА, утворених однозарядними аніонами (ReO_4^- , ClO_4^- , IO_4^-). Це дає змогу селективно екстрагувати ІА вольфраму на фоні цих іонів. Основою виявлених ефектів є специфічна сольватація.

Визначено спектрофотометричні та екстракційні характеристики іонних асоціатів W(VI) та Re(VII) з ціаніновими барвниками. Високі значення молярних коефіцієнтів світлопоглинання ($\epsilon=19000-120000$) свідчать про високу чутливість таких реакцій і перспективність використання їх в аналізі.

Безумовною перевагою пропонованих нами екстракційно-фотометричних методів є практично повна відсутність сигналу фону, що дуже рідко вдається досягти при використанні основних барвників.

РОЗДІЛ 6

АНАЛІТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ДОСЛІДЖЕНИХ СИСТЕМ

Важливішими характеристиками аналітичного методу є його чутливість (межа виявлення) та вибірковість (селективність). Тому вивченню цих властивостей ІА приділялась особлива увага. Вибірковість методик фотометричного та екстракційно-фотометричного визначення Ренію та Вольфраму за допомогою ОЦБ визначається цілим рядом факторів (природа та концентрація реагенту, кислотність середовища, природа екстрагенту, температура, тощо). Чутливість визначається інтенсивністю забарвлення розчинів ІА, яка залежить власне від природи ЦБ.

6.1. Хіміко-аналітичні характеристики ІА Ренію та Вольфраму з ЦБ

Важливішим фактором, що визначає селективність методів аналізу з використанням ОБ є здатність елементів утворювати стійкі аніонні ацидокомплекси. Для цього найчастіше використовують галогенідні, тіоціанатні, а також деякі органічні ліганди. Проте коло елементів, здатних утворювати комплекси з такими лігандами достатньо широке. Тому перспективним є пошук безлігандних систем на основі елементів для яких характерною формою існування в розчині є аніонна. Мова йде перш за все про оксианіони, хоча їх і слід формально розглядати як комплекси, де в якості лігандів виступають іони кисню. До елементів, для яких існування у вигляді таких сполук є властивим, можна віднести аніони бору (III), карбону (IV), нітрогену (III, V), силіцію, фосфору (V), сульфуру (IV, VI), хлору (V, VII), миш'яку (V), селену (IV, VI), бромю (V, VII), телуру (IV, VI), йоду (V, VII), ванадію (V), хрому (VI), марганцю (VI, VII), молібдену (VI), технецію (VII), вольфраму (VI) та ренію (VII). Проте більшість з них не здатні утворювати ІА з основними барвниками. Так, згідно літературних

даних лише для оксианіонів ClO_4^- , ReO_4^- , IO_4^- , NO_3^- відомі екстракційно-фотометричні методи з використанням ОБ [].

Для в'яснення поведінки різних оксианіонів досліджували екстракцію толуеном їх ІА з ЦБ. Виявилось, що ІА ренію (VII), хлору (VII) добре екстрагуються в широкій області кислотності середовища (рис. 6.1).

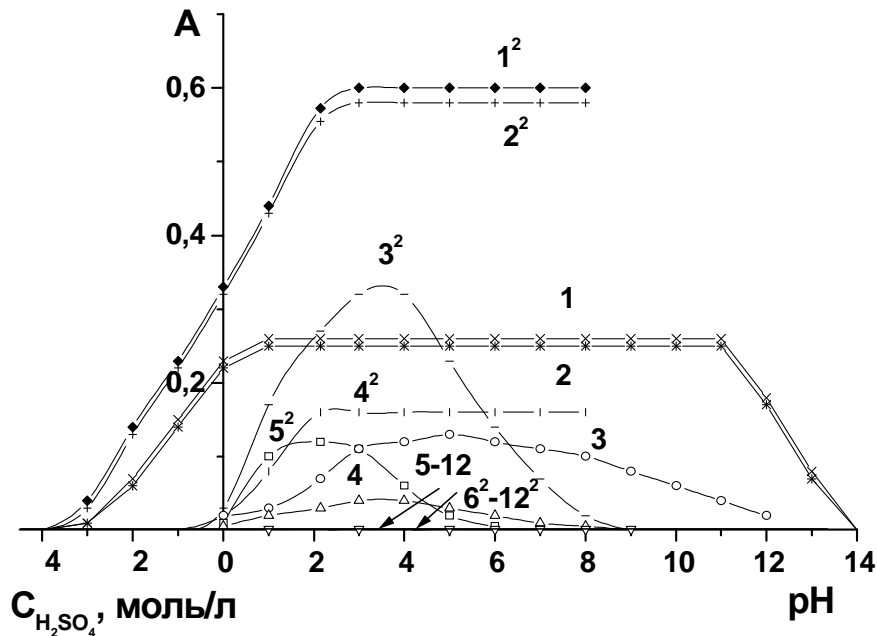


Рис. 6.1. Вплив кислотності середовища на екстракцію ІА оксианіонів з АФ; $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л АФ; $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л EO_x^{n-} ; 1 – Re(VII); 2 – Cl(VII); 3 – I(VII); 4 – N(V); 5 – Cr(VI); 6 – W(VI); 7 – Mo(VI); 8 – Mn(VII); 9 – Cl(V); 10 – Br(V); 11 – I(V); 12 – V(V); 1^2 - 12^2 - те ж на фоні 2,2 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

В незначній мірі спостерігається також екстракція ІА N(V) та I(VII). Значно покращується екстракція ІА ренію (VII) і хлору (VII) при збільшенні концентрації фонового електроліту – сульфату амонію. При цих умовах зростає вилучення ІА I(VII) та N(V), а також Cr(VI) за рахунок ефекту висолювання цих ІА. Аніони Cl(V), Br(V), I(V), W(VI), Mo(V) не екстрагуються.

Як видно, ІА Ренію екстрагується в широкому інтервалі кислотності, але при любых значеннях рН екстракційно-фотометричному визначенні ренію буде заважати перхлорат-іон. Селективність по відношенню до інших аніонів можна регулювати, варіюючи рН чи іонну силу розчину. Так, Молібден і Вольфрам у слабокислій області здатні утворювати ІА, і можуть заважати визначенню Ренію. Тому найкраще проводити екстракцію ІА Ренію в області рН 8-12.

Вибірковість, в кінцевому підсумку визначає коло об'єктів, що можуть бути безпосередньо проаналізовані на предмет кількісного вмісту визначуваного компоненту. Кількісним критерієм вибірконості екстракційно-фотометричної методики може служити фактор

Таблиця 6.1.

Фактори селективності методики екстракційно-фотометричного визначення Ренію у вигляді ІА з АФ

Сторонній іон	Фактори селективності при визначенні ренію	
	рН 3	рН 9
SO_4^{2-}	3000	5000
CO_3^{2-}	-	5000
$\text{HPO}_4^{2-}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$	300	300
W(VI)	10*	50
Mo(VI)	10*	100
Cr(VI)	заважає	50
IO_4^-	заважає	20
ClO_4^-	заважає	заважає
Г	заважає	заважає

* - заважає, маскують винною кислотою.

селективності - максимальне співвідношення концентрацій стороннього компонента до визначуваного, при якому спостерігається незначне але постійне відхилення значень оптичної густини екстракту в порівнянні із стандартним розчином, в якому, сторонні компоненти відсутні. В даній роботі, оцінку вибірковості проводили, використовуючи фактори селективності, які відповідають відхиленню значень оптичної густини відносно стандарту до 3%.

У табл. 6.1. наведені фактори селективності методики екстракційно-фотометричного визначення Ренію у вигляді ІА з АФ при різних значеннях кислотності середовища.

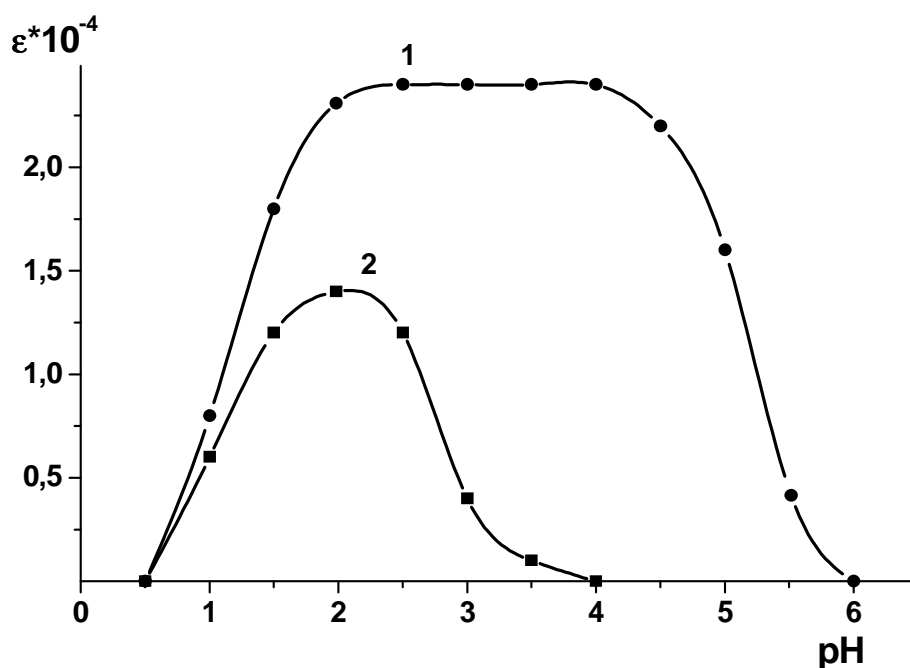


Рис. 6.2. Вплив кислотності середовища на чутливість реакції ІА вольфраму (VI) (1) та молибдену (VI) (2) з ДБІС при екстракції із водно-ацетонового середовища бенzenом; 60% ацетону; $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ДБІС.

Важливу роль значення рН середовища можна побачити і при екстракції ІА Вольфраму. Як видно із рис. 6.2, ІА вольфраму селективно екстрагується при рН 3,5-6,0; при рН 0,5-3,5 визначенню Вольфраму заважає Молібден.

Використання ДАР дало унікальну можливість проводити визначення Вольфраму в присутності Ренію (рис.6.3). Пропонований метод дозволяє проводити визначення Вольфраму в присутності $n \cdot 10$ – кратних ClO_4^- , IO_4^- , ReO_4^- , MoO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , VO_4^{3-} та $n \cdot 100$ – кратних кількостей NO_3^- , Cl^- , а також при присутності сполук Алюмінію, лужних та лужноземельних металів, Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} та ін.

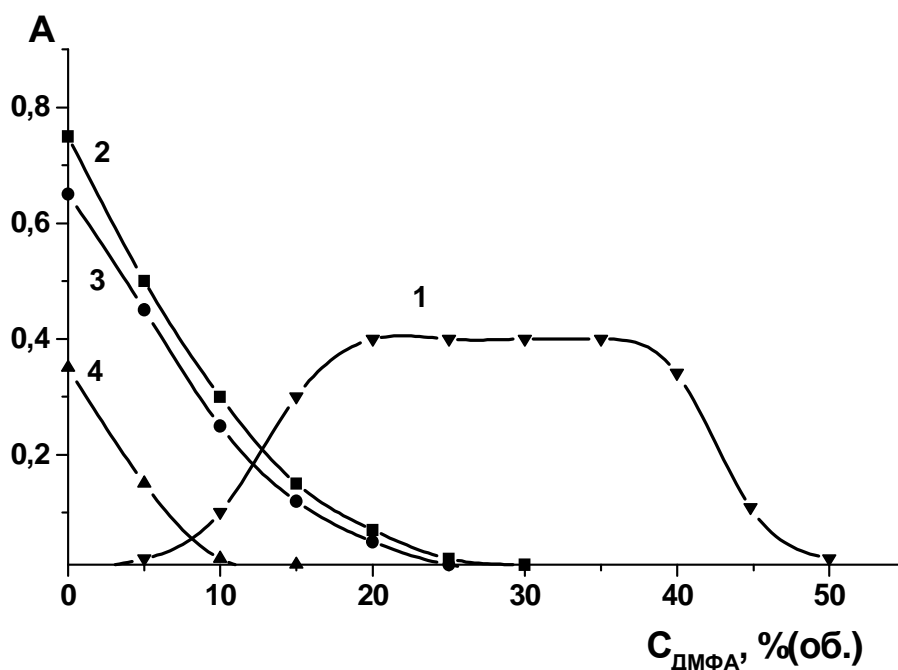


Рис. 6.3. Вплив вмісту ДМФА на оптичну густину толуєньних екстрактів ІА. $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л (1 – W(VI); 2 – Re(VII); 3 – Cl(VII); 4 – I(VII)); $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л АФ; рН 4.

Взагалі, визначенню елементів за участю ЦБ можуть заважати супутні речовини наступного характеру:

1. Речовини, що впливають на розподіл ІА між фазами. Це можуть бути:

- електроліти-висолювачі;
- електроліти-всолювачі;
- поліелектроліти.

2. Речовини, здатні руйнувати ІА:

- сильні окисники;
- відновники;
- комплексоутворювачі;
- КПАР.

3. Речовини, здатні взаємодіяти з барвником з утворенням ІА:

- іони металів у присутності ацидолігандів;
- органічні речовини кислотного характеру (органічні кислоти, АПАР, феноли тощо);
- неорганічні аніони (Γ^- , SCN^- , NO_3^-).

Щоб рекомендувати той, чи інший із досліджених ціанінових барвників для фотометричного чи екстракційно-фотометричного визначення Вольфраму чи ренію необхідно знати конкретну задачу. Нами сформульовано деякі загальні висновки, якими можна керуватись при виборі барвника для отримання оптимальної аналітичної форми для визначення Ренію і Вольфраму

Основним критерієм є здатність барвника утворювати ІА. Оскільки мова іде про фотометричні методи, то ознакою цього може бути кольорова реакція, що проявляється у зміщенні смуги поглинання у спектрах ІА (безекстракційні методи) або появі забарвлення екстракту (екстракційний метод).

Інший важливий момент – це якомога ширша область кислотності, при якій спостерігається максимальний аналітичний сигнал ($\Delta pH > 1$).

Чутливість реакції залежить від таких факторів як якість стабілізації (при фотометричних методах з використанням ПАР), повнота осадження чи ступінь екстракції ($R_{IA} > 80\%$). Оптична густина ІА має бути стійка у часі ($\Delta t > 0,5$ год).

Враховуючи найбільш важливі з точки зору спектрофотометрії факторів (ϵ ; A_K/A_T ; $R_{IA},\%$), для визначення екстракційно-фотометричного визначення мікрокількостей Ренію можна рекомендувати барвники АФЗР, ББЧ і 5НІС. Порівняльна характеристика властивостей даних систем (реагентів) з відомими в аналітичній практиці приводиться в табл.6.2.

Таблиця 6.2

Порівняльна характеристика екстракційно-фотометричних методів визначення мікрокількостей Ренію

Реагент	pH	Екстрагент	λ_{\max} , нм	ϵ $\cdot 10^{-4}$	C_{\min} , мкг/мл	Заважають визначенню
Кристалічний фіолетовий	3-4	толуен	610	12,0	0,008	MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , NO_3^- , $AuCl_4^-$, ClO_4^- , I^- , SCN^-
Метилловий фіолетовий	3,5-5	толуен	600	3,95	0,023	CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} , NO_3^- , $Tl(III)$, I^- , MoO_4^{2-}
Вікторія голуба	7	бензен	610	11,0	0,008	WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , ClO_4^- , I^- , SCN^- , NO_3^- , ClO_3^-
АФЗР*	1-10	толуен+ДХЕ (1:1)	565	10,5	0,002	ClO_4^- , SCN^-
ББЧ*	1-10	толуен+ДХЕ (1:1)	552	9,3	0,003	ClO_4^- , SCN^-
5НІС*	0,5-9	толуен+ДХЕ (2:3)	595	11,0	0,002	ClO_4^- , I^-

* - запропоновані реагенти.

Аналогічні показники служили і для вибору найбільш ефективної аналітичної форми при фотометричному та екстракційно-фотометричному визначенні Вольфраму.

При безекстракційному варіанті фотометричної методики визначення мікрокількостей Вольфраму кращими властивостями володіють системи ІА за участю ціанінових барвників 5НБК, 5НКС, 6НБК.

Екстракційно-фотометричний варіант визначення вольфраму є більш селективним (табл. 6.3). Це можна пояснити тим, що екстракцією “відсікається” група елементів, здатних утворювати іонні асоціати з ціаніновими барвниками у водній фазі, але не здатні до екстракції за оптимальних умов екстракційно-фотометричного визначення Вольфраму.

Таблиця 6.3

Селективність фотометричного визначення вольфраму з ЦБ

Сторонній іон	Не заважають визначенню Вольфраму	
	безекстракційний варіант*	екстракційний варіант**
Re(VII)	10	20
V(V)	10	50
Cr(VI)	10	80
Mo(VI)	10	70
Mn(VII)	10	70
N(V)	20	150
I(VII)	10	75
S(VI)	100	1000
SCN-	8	200
Г	12	300

Умови визначення:

* - $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л W(VI); $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л АФ; рН 3; 40 %(об.) ДМФА; толуен

** - $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л W(VI); $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л 5НБК; $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л H_2SO_4 ; $2 \cdot 10^{-2}$ % желатини

Порівняльна характеристика деяких властивостей пропонованих нами та відомих в аналітичній практиці реагентів для екстракційно-фотометричного визначення Вольфраму показано в табл. 6.4.

Таблиця 6.4

Порівняльна характеристика деяких властивостей пропонованих нами та відомих в аналітичній практиці реагентів для екстракційно-фотометричного визначення Вольфраму

Реагент	pH	Екстрагент	λ_{max} , нм	$\epsilon \cdot 10^4$	$C_{\text{мін}}$, мкг/мл	Заважають визначенню
Тіоціанат-іон	8-9 М HCl	Ізоаміл-ацетат	403	1,56	0,012	NO_3^- , IO_3^- , H_2O_2 , MnO_4^- , F^- , Cu, Ag, Hg, Te, Au, Pd, Se
Цинк-дітіол	9-11 М HCl	Ізоаміл-ацетат	640	2,0	0,009	Fe, Cu, As, Ge, Se, Te, Hg, Pb, Au
АФ	2-4	Толуен; ДМФА	556	2,8	0,007	-
ДБК	2-4	Бензен; ДМФА	562	4,3	0,004	-

$C_{\text{мін}}$ – по Сенделу.

Безумовною перевагою розроблених нами методів є їх висока чутливість, селективність та надійність. Метрологічні характеристики розроблених методів приводиться в розділі 6.2.

6.2. Метрологічні характеристики розроблених методів

Для оцінки можливостей фотометричного методу необхідно знати його характеристики: концентраційна межа виконання закону Бера, чутливість та відтворюваність.

У розроблених нами методах в певних концентраційних межах спостерігається прямолінійна залежність оптичної густини від вмісту Вольфраму (Ренію).

Для оцінки чутливості фотометричних методів нема єдиної думки [272]. Основні розрахунки виконані згідно рівняння:

$$C_{\text{мін}} = A_{\text{мін}} m_s 10^3 / \epsilon l \quad (6.1)$$

Якщо прийняти значення $A_{\text{мін}} = 0,001$, а $l = 1$, то останнє рівняння перетворюється у вираз для розрахунку умовної чутливості по Сенделу:

$$m_s = M_r \cdot B / \epsilon \quad (6.2)$$

де B – число атомів визначуваного елемента, що входить до складу молекули світлопоглинуючої речовини в більшості випадків становить 1.

Таблиця 6.5

Характеристика реакцій, використаних для фотометричного визначення вольфраму та Ренію

Аніон	ЦБ	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon \cdot 10^4$	A_R/A_X	Межа визначення	$C_{\text{мін}}$, мкг/мл
ReO_4^-	АФЗР	565	10,5	16	0,01-5,50	0,002
ReO_4^-	ББЧ	552	9,3	57	0,01-5,45	0,003
ReO_4^-	5НІС	595	11,0	48	0,01-4,46	0,002
WO_4^{2-}	АФ	556	2,8	94	0,10-3,20	0,007
WO_4^{2-}	ДБІК	564	3,7	85	0,02-3,00	0,004

При оцінці чутливості методу необхідно врахувати і відтворюваність результатів, вплив фону та похибки вимірювань оптичної густини.

Як приклад у табл. 6.5. наведені деякі параметри, що характеризують методи визначення вольфраму та ренію у вигляді іонних асоціатів з дослідженими ціаніновими барвниками.

6.3. Розроблені методики фотометричного визначення Ренію та Вольфраму за допомогою ціанінових барвників

Проведені нами дослідження дали змогу розробити нові ефективні методики аналітичного контролю ренію та вольфраму в різних об'єктах: сплави, напівпровідникові матеріали, модельні суміші.

6.3.1. Реній.

Для екстракційно-фотометричного визначення Ренію пропонується барвник АФЗР [247]. При екстракції толуену з дихлоретаном, можна безпосередньо визначити реній в присутності 3000 – 5000 – кратних кількостей сульфатів і карбонатів, 300-кратних – фосфатів, 50 – вольфраматів, 10-20 – молібдатів, тіосульфатів, хроматів, іодатів. 200-300 – кратні кількості молібдат і вольфрамат-онів маскуються винною кислотою. Заважають рівні кількості Γ , ClO_3^- , ClO_4^- . Молярний коефіцієнт поглинання досягає $1,05 \cdot 10^5$, при цьому вилучається 95,8% Ренію. Закон Бера виконується в межах 0,01 – 5,00 мкг

6.3.1.1. Визначення Ренію у штучних сумішах [247].

У градуйовані пробірки з притертими пробками вносили 0,5 – 2,0 мл аналізуемого розчину, що містив 0,01-5,50 мкг ренію (VII), додавали 1,0 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину АФЗР, 0,5 мл 1М розчину винної кислоти, 0,5 мл 1М ацетатно-аміачного буферного розчину з рН 7 і доводили об'єм

бідистилятом по 5 мл. Додавали рівний об'єм екстрагенту (суміш толуену з дихлоретаном 1:1) і екстрагували 20-30 с. Після розділення фаз екстракт відділяли, центрифугували і вимірювали оптичну густину на фотоколориметрі КФК-2МП при $\lambda = 540$ нм відносно екстракту холостого досліду в кюветах з товщиною шару 0,3 см. Вміст Ренію знаходили за калібрувальним графіком, побудованим аналогічно.

Методику випробовано на штучних сумішах Ренію з Вольфрамом, Молібденом і Ванадієм. В аналізованій суміші, що містить 3,7 мкг ReO_4^- , 123,6 мкг VO_4^{3-} , 383,4 мкг MoO_4^- , 735,2 мкг WO_4^{2-} , знайдено 3,73 мкг Ренію. Відносне стандартне відхилення 0,023 ($n = 6$; $P = 0,95$).

6.3.1.2. Екстракційно-фотометричне визначення Ренію в сегнетоелектриках системи Pb-Sb-O, легуваних Ренієм.

Нами розроблена надійна методика екстракційно-фотометрична методика визначення Ренію в складній системі Pb-Sb-Re-O, яка заключається в наступному [273]:

наважку речовини (0,02-0,50 г.) ретельно перемішують з 1,0 г NaOH і поміщають у нікелевий тигель з послідовним прожарюванням у муфелі на протязі 2,0-2,5 годин при температурі 300-350°C. Після охолодження вміст тигля переносять у колбу Ерленмеєра на 100 мл, тигель промивають дистильованою водою. Промивні води збирають у ту саму колбу, яку потім накривають воронкою і кип'ятять на протязі 20-30 хв. Розчин фільтрують і збирають у мірну колбу.

У градуйовані пробірки з притертими пробками вносять 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину 5НІС, аліквотну частину розчину (до 5,0 мкг Ренію) оцтово-ацетатним буферним розчином створюють рН 8, доводять об'єм дистильованою водою до 5 мл. Приливають 5 мл суміші толуену:дихлоретан (2:3) і екстрагують на протязі 30 с. після розділення фаз екстракт відділяють центрифугують, висушують над безводним сульфатом натрію і вимірюють оптичну густину на спектрофотометрі СФ-46 при $\lambda = 595$ нм відносно екстракту "холостого розчину" в кюветах з

товщиною шару 0,5 см. Вміст Ренію знаходили за калібрувальним графіком, побудованим ідентично.

Результати визначення наведено у таблиці 6.6.

Таблиця 6.6

Визначення Ренію в сегнетоелектриках системи Pb-Sb-O, легованих Ренієм (n = 5; P = 0,95)

Взірець, №	Розрахований вміст Ренію, %	Знайдено Ренію, %	Sr
1	1,00	1,01	0,041
2	2,00	1,99	0,035
3	3,00	2,98	0,038
4	4,00	4,02	0,034
5	5,00	5,00	0,025

Крім описаних методів розроблені методики екстракційно-фотометричного визначення Ренію у складних оксидах Mg-Y-Ni-O та тетрабораті літію, легованих Ренієм.

6.3.2. Вольфрам.

6.3.2.1. Екстракційно-фотометричне визначення Вольфраму в сегнетоелектриках системи Pb-Sb-O, легованих Вольфрамом.

Нами розроблена надійна методика екстракційно-фотометрична методика визначення вольфраму в складній системі Pb-Sb-W-O, яка заключається в наступному [274, 275]:

наважку речовини (0,02-0,10 г.) ретельно перемішують з 1,0 г NaOH і поміщають у нікелевий тигель з послідовним прожарюванням у муфелі на

протязі 2,0-2,5 годин при температурі 650-700°C. Після охолодження вміст тигля переносять у колбу Ерленмеєра на 100 мл, тигель промивають дистильованою водою. Промивні води збирають у ту саму колбу, яку потім накривають воронкою і кип'ятять на протязі 20-30 хв. Розчин фільтрують і збирають у мірну колбу. У градуйовані пробірки з притертими пробками вносять 2,0 мл ацетону, 0,5 мл 1×10^{-3} моль/л розчину АФ, аліквотну частину розчину (0,5-10,0 мкг W(VI)), створюють сірчаною кислотою рН 0-4, доводять об'єм дистильованою водою до 5 мл. Приливають 5 мл толуену і екстрагують на протязі 1,0-1,5 хв. Після розділення фаз екстракт відділяли, центрифугували, висушували над безводним сульфатом натрію і вимірювали оптичну густину на фотоколориметрі КФК-2МП при $\lambda = 540$ нм відносно екстракту "холостого досліду" в кюветах з товщиною шару 0,5 см. Вміст Вольфраму знаходили за калібрувальним графіком, побудованим ідентично. Результати аналізу подано у таблиці 6.7.

Таблиця 6.7

Визначення Вольфраму в сегнетоелектриках системи Pb-Sb-O,
легованих Вольфрамом (n = 5; P = 0,95)

Взірець, №	Розрахований вміст Вольфраму, %	Знайдено Вольфраму, %	Sr
1	0,68	0,679	0,039
2	1,36	1,356	0,042
3	2,03	2,034	0,036
4	2,71	2,712	0,041
5	3,39	3,389	0,031

6.3.2.1. Екстракційно-фотометричне визначення вольфраму (VI) у модельних сумішах вод.

Розроблена методика екстракційно-фотометричного визначення Вольфраму в орошувальних стічних водах, яка включає в себе утворення

та екстракцію толуеном ІА вольфраму (VI) з ДБІК з водно-органічного середовища з наступним вимірюванням оптичної густини екстрактів. В порівнянні з відомою методикою з використанням роданіду, запропонована нами методика не поступається за метрологічними характеристиками, при цьому переважаючи в чутливості, вибірковості та експресності. Вона дає можливість визначати вміст Вольфраму на рівні і нище ГДК (табл. 6.8).

У градуйовані пробірки з притертими пробками вносять 1,8 мл ДМФА, 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину ДБІК, аліквотну частину аналізованої води, яка містить (мкг) води до 15,0 Вольфраму, 30,5 Ренію, 47,7 Молібдену, 25,0 Ванадію, 80,0 Цинку, 17,0 Купруму, 10,0 Кобальту, 10,0 Нікелю, 2,0 Кадмію, вміст пробірки доводять до ою'єму 5 мл ацетатним буферним розчином і екстрагують на протязі 30 с. після розділення фаз екстракт відділяють і вимірюють оптичну густину на спектрофотометрі СФ-46 при $\lambda_{\text{сф}} = 564$ нм або на фотоколориметрі при $\lambda = 540$ нм в кюветах з $l = 1,0$ см відносно екстракту холостого досліджу.

Таблиця 6.8

Результати визначення W(VI) в модельних сумішах вод (P=0,95; n=5)

Зразок води	Вміст W(VI), мкг	Знайдено W(VI), мкг		Знайдено W(VI), мкг (роданідний метод)	
		X	Sr	X	Sr
№1	1,10	1,09±0,04	0,031	-	-
№2	3,65	3,65±0,13	0,028	3,63±0,31	0,106
№3	5,53	5,53±0,16	0,023	5,53±0,26	0,058
№4	7,35	7,36±0,28	0,031	7,35±0,45	0,076

Крім описаних методик розроблені методики фотометрично та екстракційно-фотометричного визначення Вольфраму у тетрабораті літію,

хромомолібденовольфрамованадієвому сталі (СВ №236), ферромолібдені (СВ №168-В).

Висновки до розділу 6

Перевагою використання ціанінових барвників в аналізі є висока чутливість, селективність та надійність методик за їх участю. Розглянуті різні способи підвищення селективності фотометричних та екстракційно-фотометричних методів визначення Вольфраму та Ренію. Показано, що визначення Вольфраму за допомогою ЦБ екстракцією з водно-диметилформамідних розчинів сильно підвищує селективність визначення.

Розроблені методики фотометричного та екстракційно-фотометричного визначення Ренію і Вольфраму у стучних сумішах, у легованих взірцях тетраборату літію, сегнетоелектриків системи Pb-Sb-O, сплавах.

ВИСНОВКИ

1. Синтезовано та досліджено протолітичні та спектрофотометричні характеристики нових ціанінових барвників. Дані квантово-хімічних розрахунків та спектроскопії ПМР запропоновано можливі механізми їх протонування: протонування стирилових барвників переважно протікає по атому нітрогену п-амінофенільного фрагменту, а карбоціанінових барвників - по α -С атому поліметинового ланцюга. Досліджені барвники характеризуються високою стійкістю до протолітичних перетворень ($\Delta pK = 8 \div 15$) та високою інтенсивністю забарвлення ($\epsilon = (6,6 - 17,4) \cdot 10^4$).
2. Досліджено взаємодію ренію(VII) та вольфраму(VI) з ціаніновими барвниками у водній фазі. Оцінено гідрофобність барвників через величину константи утворення їх ІА з ренієм(VII). Запропоновано два варіанти використання кольорових твердофазних реакцій ІА для одержання ефективного аналітичного сигналу для Вольфраму та Ренію:
 - Осад ІА відділяють центрифугуванням, розчиняють у полярному розчиннику і фотометрують;
 - ІА стабілізують введенням неіоногенними поверхнево-активними розчинниками чи водорозчинними органічними розчинниками з наступним фотометруванням.
3. Визначаючим фактором екстракції ІА Ренію є природа ціанінового барвника. Симетричні ціанінові барвники утворюють іонні асоціати, що добре екстрагуються ароматичними вуглеводнями. Для екстракції іонних асоціатів, утворених несиметричними стириловими барвниками, можна використовувати суміші інертних та активних органічних розчинників. Запропоновані критерії підбору сумішів екстрагентів. Показано, що при екстракції ІА Ренію має місце неспецифічна сольватація. Виявлено, що ефективним методом покращення

екстракційної здатності ІА Ренію та збільшення чутливості екстракційно-фотометричних методів є використання концентрованих розчинів електролітів – висолювачів.

4. Вперше показано можливість екстракції ІА Вольфраму з основними барвниками без введення комплексоутворюючих лігандів. Виявлено синергетичний та антагоністичний ефекти при екстракції різних ІА з водно-органічного середовища.
5. Розроблені нові ефективні методики фотометричного та екстракційно-фотометричного визначення Ренію та Вольфраму. Методи апробовані при аналізі різних об'єктів (напівпровідникових та надпровідних матеріалах, сплавах, водах). Вони характеризуються високою експресністю, чутливістю, вибірковістю та надійністю.
6. Результати можуть бути використані для подальших пошуків нових ефективних ціанінових барвників, екстракційних систем, для розробки нових фотометричних та екстракційно-фотометричних методів визначення різних елементів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Золотов Ю.А. Комплексообразование в экстракции // Координационная химия.-1979.-Т.5,-№ 4.-С.467-489.
2. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометальные комплексы и их применение в аналитической химии.-М.: Химия, 1983.-224 с.
3. Моррисон Д., Фрейзер Г. Экстракция в аналитической химии. - Л.: Госхимиздат, 1960.-311 с.
4. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. - М.: Мир, 1971.-592 с.
5. Лукачина В.В. Лиганд-лигандное взаимодействие и устойчивость разнолигандных комплексов.-К.: Наукова думка, 1988.-184 с.
6. Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей. - М.: Наука, 1970.-220 с.
7. Кузнецов В.И. О цветной реакции Egrave на сурьму (с родамином Б) // Докл.АН СССР. - 1946. - Т.52, №3. - С.231-234.
8. Пилипенко А.Т. Органічні реактиви в неорганічному аналізі.-К.: Вища школа, 1972. - 216 с.
9. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. - М.: Химия, 1978. - 432 с.
10. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ. - М.: Химия, 1977. - 220 с.
11. Блюм И.А., Опарина Л.И. Экстракционно-фотометрические методы определения элементов в виде ионных ассоциатов с основными красителями // Заводск. лабор. - 1970. -Т.36, № 8. - С.897-909.
12. Тананайко М.М., Пилипенко А.Т. Разнолигандные комплексы в системе ион-металла – органическое основание – электроотрицательный лиганд // Журн. аналит. химии. -1977.-Т.32, № 3.-С.430-436.

13. Щербов Д.П., Плотникова Р.Н. Аналитическое использование тройных соединений металлов с органическими лигандами и родаминовыми красителями /В кн. Исслед. в обл. хим. и физ. методов анализа мин. сырья. - 1977, № 6. - С.39-48.
14. Всесоюзный симпозиум “Основные красители в аналитической химии” /Тезисы докладов. -Ереван: Изд. Ереванск. ун-та.-1974. - 40 с.
15. Алимарин И.П., Дорохова Е.Н., Живописцев В.П., Бондарева Э.Г., Кузьмин П.Г. Реакции гетерополикислот с основными красителями и их применение в анализе //Журн. аналит. химии.-1984.-Т.39, № 6.-С. 965-982.
16. Бочкарева И.А., Блюм И.А. Этиловый эфир родамина С – реагент для экстракционно-фотометрического определения, экстракционного разделения и группового экстракционного концентрирования элементов // Журн.аналит.химии. – 1975. – Т.30, № 5. – С. 874-882.
17. Fogg A.G., Burgess C., Burns D. Thorburn. A critical study of brilliant green as a spectrophotometric reagent: extraction of chloro-complexes of antimony, thallium, gallium and indium and of tetrabromindate, and improved procedur for the determination of antimony and thallium //Analyst. – 1973. V.98, № 1166. – P. 347-350.
18. Kish P.P., Balogh J.S., Bazel Ya.R., Bagreev V.V. Some aspects of the theory of metal-halid complex extraction with basic dyes / ISEC’88.-Moscow.Conf.Papers.-1988.-V.4.-P.22-25.
19. Garcia A., Sommer L. Extractions-spectrofotometrische Indium bestimmung mit Rhodamine B und einiger seiner Alkilester // Collect. Czech. Chem. Communs.-1974.-V.35, №4.-S.1047-1065.
20. Живописцев В.П., Челнокова М.Н. Антипириновые красители как аналитические реагенты. Сообщ.1. О зависимости между строением и реакционной способностью красителей// Журн.аналит.химии.-1963.-Т.18, №2.-С.148-153.

21. Шмидт В.С. Экстракция аминами.-М.:Атомиздат.-1980.-264 с.
22. Розен А.М., Константинова Н.А. О зависимости экстракционной и реакционной способности органических соединений от их строения // Докл.АН СССР.-1966.-Т.166, №1.-С.132-135.
23. Ласкорин Б.Н., Федорова Л.А., Бугихин Е.П. Влияние строения фосфорорганических кислот на их экстракционную способность / в кн.: Химия процессов экстракции.-М.:Наука.-1972.-С.66-74.
24. Кузнецов В.И. Химизм экстракционных процессов/В сб. Экстракция. Теория, применение, аппаратура.-М.:Госхимиздат.-1962.-С.3-18.
25. Яцимирский К.Б. Влияние различных факторов на экстракцию ионных соединений // Изв. высш.учебн.заведений. Химия и хим.технология.-1960.-Т.73, №5.-С.823-825.
26. Тараян В.М., Арстамян И.М. К вопросу о химизме экстракции сурьмы основными красителями// Докл. АН Арм.ССР.-1971.-Т.53, №2.- С.231-235.
27. Брюханов В.А., Иоффа Б.З., Семенов С.И. Исследование гидролиза сурьмы при помощи эффекта Мессбауэра//Радиохимия.-1969.-Т.11, №3.-С.362-364.
28. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. - М.: Химия,- 1982. – 288 с.
29. Киш П.П., Балог Й.С., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. Влияние природы растворителя на экстракцию “координационно-ненасыщенного” иодидного комплекса кадмия // Журн. аналит. химии. – 1976. – Т.31, №6. – С. 1114-1122.
30. Задорожная Е.М., Набиванец Б.И., Маслей Н.Н. Экстракция ассоциатов хлораурата с основными органическими красителями смесями органических растворителей // Журн. аналит. химии. – 1974. – Т. 29, №10. – С. 2042-2046.

31. Базель Я.Р., Киш П.П., Шевчук Л.И. Экстракция и фотометрическое определение галлия в виде хлоридных комплексов стироловым красителем // Журн. аналит. химии. – 1991. – Т.46, № 8. – С. 1520-1524.
32. Киш П.П., Базель Я.Р., Балог Й.С. Катионный-фиолетовый – избирательный реагент для экстракционно-фотометрического определения свинца // Журн. аналит. химии. – 1985. – Т.40, №9. – С.1640-1644.
33. Спиваков Б.Я. Экстракция соединений анионного типа с позиции комплексообразования и новые возможности ее использования в аналитической химии: Автореф. дис...д-ра хим. наук: 02.00.02/ ГЕОХИ АН СССР.-М., 1983.-56 с.
34. Спиваков Б.Я., Стоянов Е.С., Золотов Ю.А. Координационная гидратация и экстракция галогенидных комплексов металлов // Докл. АН СССР.-1975.-Т.220, №2.-С.392-395.
35. Котелянская Л.И., Киш П.П. Экстракция и фотометрическое определение кобальта в виде комплекса с роданид-ионами и малахитовым зеленым // Журн. аналит. химии. – 1973. – Т.28. №10. – С.1999-2004.
36. Киш П.П., Базель Я.Р., Балог Й.С. Экстракция и аналитическое применение комплекса свинца с иодид-ионами и 1,4-диметил-1,2,4-триазолиний-(3-азо-4)-N,N'-диэтиламиноанилином // Укр. хим. журн. – 1982. – Т.48, №9. – С.969-972.
37. Киш П.П., Букович А.М. Экстракционно-фотометрическое определение галлия с виктория голубым 4Р // Укр. хим. журн. – 1969. – Т.35. №12. – С.1290-1296.
38. Киш П.П., Онищенко Ю.К. Экстракционно-фотометрическое определение сурьмы в виде хлорстибиата метилового голубого // Журн. аналит. химии. – 1968. – Т.23, №11. – С.1651-1657.
39. Шевчук И.А. Экстракция органическими основаниями. Ионные ассоциаты. – К: Вища школа. – 1978. – 170 с.

-
40. Жаровский Ф.Г., Рыженко В.Л. Исследование применимости параметров растворимости к экстракции оксихинолятов / В кн.: Химия процессов экстракции. М. :Наука.-1972.-С.237-239.
 41. Hildebrand J.H., Scott R.L. Regular Solutions. New-York.-1962.-180 p.
 42. Фомин В.В. Химия экстракционных процессов. -М.: Атомиздат.-1960.-166 с.
 43. Коренман Я.И. Параметры растворимости при экстракции фенолов // Журн.физич.химии.-1972.-Т.46, №3.-С.578-581.
 44. Киш П.П., Погойда И.И. Экстракция индия в виде комплекса с галогенид-ионами и 1,4-диметил-1,2,4-триазаолиний-(3-азо-4)-диэтиланилином //Журн.аналит.химии.-1973.-Т.28, №10.-С.1923.
 45. Киш П.П., Базель Я.Р., Балог Й.С. Экстракция и фотометрическое определение свинца в виде ассоциата его иодидного комплекса с малахитовым зеленым // Журн.аналит.химии.-1984.Т.39, №5.- С.820 - 825.
 46. Киш П.П., Онищенко Ю.К. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования и экстракции сурьмы с ксантовыми красителями//Журн.аналит.химии.-1971.-Т.26, №26.-С.514-520.
 47. Киш П.П., Балог И.С. Время достижения равновесия при экстракции галогенидных комплексов металлов основными красителями // Журн.аналит.химии.-1978.-Т.33, №5.-С.871-877.
 48. Балог И.С., Киш П.П, Багреев В.В. Влияние высаливателей на экстракцию ионных ассоциатов галогенидных комплексов металлов и основных красителей. Экстракция хлоридных комплексов железа цианиновыми красителями//Журн.аналит.химии.-1988.-Т.63, №10.- С.1750-1757.
 49. Балог Й.С., Задорожная Е.М. Экстракционно-фотометрическое определение железа(III) с основными органическими красителями // Науковий вісник Ужгодського у-ту. Серія хімія.-1996, №1. – С.65-68.

-
50. Балог И.С., Киш П.П., Багреев В.В. Влияние высаливателей на экстракцию ионных ассоциатов галогенидных комплексов металлов и основных красителей. Экстракция хлоридных комплексов индия трифенилметановыми красителями // Журн.аналит.химии.-1989.-Т.44, №7.-С.1213-1220.
51. Балог И.С., Киш П.П., Багреев В.В., Погойда И.И. Экстракция и экстракционно-фотометрическое определение индия 4-(6-метокси-3-метилбензтиазолилазо)-N-метилдифениламином. - 1990. - Т.45, №2.- С.289-295.
52. Балог И.С., Мага І.М., Гаргітай-тот А. Екстракційно-фотометричне визначення хрому(VI) з астразоновим фіолетовим ЗР // Укр.хім.журн.-1997.-Т.63, №8.-С.120-123.
53. Балог Й.С., Киш П.П., Андрух В.А., Мушкало И.Л. Экстракционно-фотометрическое определени теллура(IV) N,N'-ди(ацетоксиэтил)-индокарбоцианином // Укр.хим.журн.-1991.-Т.57, №6.-С.644-647.
54. Киш П.П., Балог Й.С., Андрух В.А., Голомб М.Г. Комплексообразование и экстракция хлортеллурита с катионным фиолетовым.-1990.-Т.45, №5.-С.915-919.
55. Киш П.П., Спиваков Б.Я., Роман В.В., Золотов Ю.А. Избирательное экстракционно-фотометрическое определение ртути основными красителями // Журн.аналит.химии.-1977.-Т.32, №10.-С.1942-1950.
56. Киш П.П., Базель Я.Р. Комплексообразование и экстракция палладия с галогенид(роданид)-ионами и катионным розовым 2С // Укр.хим.журн.-1989.-Т.55, №6.-С.629-632.
57. Киш П.П., Студеняк Я.И., Базель Я.Р. Экстракционно-фотометрическое определение меди в водах// Химия и технология воды.-1992.-Т.14, №8.- С.579-582.
58. Базель Я.Р. Про екстракційну здатність поліметинових барвників// Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія хімія.-1997.-Вип.2.-С.3-5.

-
59. Киш П.П., Базель Я.Р., Студеняк Я.И. Экстракция роданидных комплексов элементов основными красителями из водно-органических сред. Экстракционно-фотометрическое определение цинка // Журн. аналит. химии.-1992.-Т.47, №7.-С1233-1240.
 60. Киш П.П., Студеняк Я.И., Базель Я.Р. Экстракционно-фотометрическое определение цинка в сплавах на никелевой основе// Заводская лаборатория.-1993.-Т.59, №9.-С.12-14.
 61. Базель Я.Р, Кушнир Л.Н., Коржова Е.П. и др. Экстракция роданидных комплексов элементов цианиновыми красителями из водно-органических сред. Экстракционно-фотометрическое определение кобальта(II)//Журн.аналит.химии.-1994.-Т.49, №7.-С.686-690.
 62. Базель Я.Р., Студеняк Я.И., Кушнир Л.Н., Воронич О.Г. Экстракционно-фотометрическое определение кобальта в никелевых сплавах// Заводская лаборатория.-1994.-Т.60, №10.-С.12-14.
 63. Базель Я.Р, Студеняк Я.И., Толмачев А.А. Экстракция роданидных комплексов элементов цианиновыми красителями из водно-органических сред. Экстракционно-фотометрическое определение палладия(II)//Журн.аналит.химии.-1997.-Т.52, №6.-С.603-608.
 64. Бельтюкова С.В., Полуэктов Н.С., Мешкова С.Б. Использование в анализе ионного ассоциата циркония с бензойной кислотой и родамином С//Журн.аналит.химии.-1971.-Т.27, №1.-С.191-194.
 65. Винарова Л.И., Малинка Е.В., Стоянова И.В. Экстракционно-фотометрическое определение молибдена производными пирокатехина и основными красителями // Журн.аналит.химии. - 1983. - Т.38, №11. - С.2013-2015.
 66. Sato S., Iwamoto., Uchikawa S. Extraction and spectrophotometric determination of molybdenum(VI) with malachite green and p-chlormandelic acid // Talanta.-1987.-V.34, №4.-P.419-422.

-
67. Флянтикова Г.В., Короленко Л.И. Фотометрическое и флуориметрическое определение германия ализаринкомплексом и родамином 6Ж // Журн.аналит.химии.-1975.-Т.30, №7.-С.1349-1353.
68. Коваленко П.Н., Щемелева Г.Г., Степаненко Ю.В. Аналитическое применение соединения бензойнокислого комплекса уранила с бриллиантовым зеленым // Журн.аналит.химии. - 1971. - Т.26, №10. - С.1979-1983.
69. Назаренко В.А., Полуэктова Е.Н., Шитарева Г.Г. Фотометрическое определение вольфрама с помощью 3,5-динитропирокатехина и основных красителей// Журн.аналит.химии.-1973.-Т.28, №10. -С.1966-1969.
70. В.П.Антонович, Л.И.Винарова, И.В.Стойнова. Ассоциаты основных красителей с анионными комплексами элементов с производными пирокатехина // Укр.хим.журн. –1996. – Т.62, -№6. – С.134 – 140.
71. Флянтикова Г.В., Исакова А.Т. Изучение ионных ассоциатов висмута с ализариновым красным S и основными красителями // Журн. аналит. химии. -1982.-Т.37, №8.-С.1452-1457.
72. Minczewski J., Chwastowska J., Lachowicz E. Ekstrakcyjno-spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastkow w postaci polaczen asocjacyjnych chelatow metali z barwnikiem. 3.Badanie ukladu: cynk - 5,7-dwuchloro-8-hydroksychinolina – rodamina 6G – benzen. Wplyw kationu barwnika na ekstrakcije metalu na przykladzie kobaltu//Chem.anal.-1979.-V.24, №2. –P.301-309.
73. Balogh J., Molnar J., Hargitai-Toth A. Extraction-photometric determination of nickel(II) and cobalt(II) with basic dyes// ACH – Model in Chemistry.-1999.-V.136, №4.-PP415-420.
74. Чундак С.Ю., Сухарев С.Н. Салицилиденгидразоны карбоновых кислот как реагенты для экстракционно-фотометрического определения в виде

- ионных ассоциатов с цианиновыми красителями//Журн.аналит.химии.-1997.-Т.52, №6.-С.609-614.
75. Чундак С.Ю., Сухарев С.Н. Экстракционно-фотометрическое определение алюминия в водах//Химия и технология воды.-1995.-Т.17, №5.-С.466-469.
76. Сухарев С.Н., Чундак С.Ю. Экстракционно-фотометрическое определение алюминия в воде//Химия и технология воды.-1996.-Т.18, №5.-С.486-491.
77. Сухарев С.Н., Чундак С.Ю. Фотометрическое определение алюминия в водах в виде его ионных ассоциатов в присутствии поверхностно-активных веществ//Химия и технология воды.-1996.-Т.18, №3.-С.254-257.
78. Сухарев С.Н., Чундак С.Ю., Сухарева О.Ю., Сливка М.В. Экстракционно-фотометрическое определение кадмия и ртути в водах//Химия и технология воды.-1997.-Т.19, №5.-С.474-480.
79. Чундак С.Ю., Сухарева О.Ю., Сухарев С.М. та ін. Комплексоутворення та екстракція іонних асоціатів кадмію, меркурію(II) та Плюмбуму(II) з сірковміщуючими триазолами та основними барвниками// Укр.хім.журн.-1997.-Т.63, №3.-С.37-41.
80. Сухарев С.Н., Чундак С.Ю., Сухарева О.Ю. Экстракционно-фотометрическое определение хрома(III) в речных водах//Химия и технология воды.-1997.-Т.19, №1.-С.14-18.
81. Савчин О.І., Чундак С.Ю., Студеняк Я.І. Комплексоутворення та екстракція d-елементів з саліциліденгідразонами карбонових кислот. І. Екстракційно-фотометричне визначення кобальту//Науковий вісник Ужгородського ун-ту.Серія хімія.-1999.-Вип.4.-С.80-83.
82. Чундак С.Ю., Орисик-Лендел С.І., Харькова Л.Б. Екстракційно-фотометричне дослідження взаємодії Rh(III), Ir(III) з

- саліциліденгідразами карбонових кислот// Науковий вісник Ужгородського ун-ту.Серія хімія.-1999.-Вип.4.-С.84-88.
83. Упор Э., Мохай М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. -М.: МИР.1985. С.228
84. Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А. Аналитическая химия вольфрама. М.: Наука. 1976. - 240 с.
85. Fogg A.G., Marriott D.R., Burns D. The spectrophotometric determination of tungsten with thiocyanate. Part I. A review of procedures // *Analyst.* – 1970. -V.95, № 1135. – pp. 848 - 853.
86. Молчадская Л.М. Способ определения вольфрама. Авт. свид. СССР. № 1605193. //Бюл. изобр. -1990. № 41.
87. Немодрук А.А., Егизарова Н.В., Боганова А.Н., Клейменова О.К. Фотометрические методы анализа в цветной металлургии.- М.: Металлургия, 1981. – 160 с.
88. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. – М.: Химия. 1978. – 432 с.
89. Fogg A.G., Jarvis T.J., Marriott D.R., Burns D. The spectrophotometric determination of tungsten with thiocyanate. Part III. Moderating the interference by molybdenum in the determination of tungsten in steel // *Analyst.* – 1971. -V.96, № 1144. – pp. 475 – 479.
90. Сонгина О.А., Карпова П.А. Применение цинка для восстановления вольфрама при колориметрическом его определении // *Заводск. лаборатория.*-1947.-Т.12, №1.-С.88.
91. Сонгина О.А., Козловский М.Т. К вопросу о возможности колориметрического определения молибдена и вольфрама в присутствии нитратов и нитритов // *Заводск. лаборатория.*-1947.-Т.12, №6.-С.677.
92. Пашенко Э.Н., Дубинская П.П., Мальцев В.Ф., Волкова Н.П. Сравнительная характеристика фотометрических методик

- определения вольфрама в высоколегированных сталях // Заводск. лаборатория.- 1974.-Т.40, №12. – С.1430-1434.
93. Girardin J.L., Pujó M. Dosage du tungstene dans les roches par colorimetrie du complexe du thiocyanate // Bull. Cent.rech. Pau.- 1970. – V.4, №1. – P.247-251.
94. Стрельцова С.А., Раджабова М.М. Дифференциальный спектрофотометрический метод определения вольфрама // Заводск. лаборатория-1968. –Т.34, №3.-с.277
95. Ферьянчич Ф.А. Колориметрическое определение вольфрама в минеральном сырье в присутствии мышьяка, сурьмы, молибдена, титана и фосфора // Заводск. лаборатория. – 1947. – Т.13, №6. - 668
96. Артемова Л.М., Глуховская Р.Д., Деткова Г.А. Фотометрическое определение вольфрама, марганца, титана в железе // В сб. Подготовка и восстановление руд.-М.: Metallurgia.-1971, №2.-С.201-204.
97. Мухина З.С., Никитина Е.И. Ускоренные методы анализа титана и его сплавов. –М. Оборонгиз. 1961. - с.92.
98. Намврина Е.Г., Трамм Р.С. Фотометрическое определение вольфрама с роданидом / В сб. Химические методы анализа ниобия и сплавов на его основе. – М.: Недра. 1970. – С.27-29.
99. Лазарев М.М. Экстракционно-фотометрическое определение вольфрама в титане и его сплавах // Технолог.легких сплавов. Научн.-техн.бюл.ВИЛСА. – 1975, № 3. – С.68-70.
100. Toussaint C., Cattin G. Dosage simultene du molybdene et du tungstene dans l'uranium et les solution uraniferes // Analysis.-1972. -V.1, №5.- P.347-351.
101. Намврина Е.Г., Трамм Р.С. К вопросу об определении вольфрама фотометрическим роданидным методом // Научн.труды н.-и. проэктн. инст-та редкомет.промышленности –1973.-Т.47.-С.30-35.

102. Виноградов А.В., Дронова М.И, Лопатина Н.Н. Выделение малых содержаний вольфрама с применением гидрата перекиси марганца // Заводск. лаборатория – 1973. -Т.39, № 2.-С.150-151.
103. Фотометрические методы определения вольфрама. Пашенко Э.Н. Гресова В.И., Мальцев В.Ф., Дубинская П.П.; Всес. н-и и конструктор.-технол.ин-т.трубн.пром-сти.-Днепропетровск, -1976.-36 с.-Деп. в ВИНТИ 5.04.76, №1270 – 77 Деп// Анот. в РЖ Хим. 15Г138, 1977.
- 104 Дитиол. Цинковый комплекс. Реактив для определения Mo, W, Sn. – М.: НИИТЭХИМ. 1770. –16 с.
105. Zoratti L.P., Pollock E.M. // *Analyt.Chim. Acta.*- 1965. – V.32.- P.178.
РЖХим. 1965. 14 Г123
106. Buss H., Kohlchutter H.W., Miedtant S. //*Z. Analyt. Chem.*-1960. -V. 178,
№ . –P.1. РЖХим. 1961. 17 Д56
107. Попов М.А. Новый метод анализа вольфрамсодержащих руд // Заводск. лаборатория.-1948.-Т.10, №1.-С.34.
108. Nobart E.W., Hurley E.P. //*Analyt. Chim. Acta.* – 1962. – V. 27. – P.144
РЖхим 1963, 1Г53.
109. Степанова Н.А., Якушина Г.А. Определение микрограммовых количеств молибдена и вольфрама в минеральном сырье при помощи толуен-3,4-дитиола //Журн.аналит.химии. – 1962. – Т.17, №7. – С.858-864.
110. Пятницкий И.В., Сухан В.В., Горлач В.Ф. Ассортимент реактивов на вольфрам. -М.: ИРЕА. 1969.
111. Ганаго Л.И., Познанская Е.Г., Иванова И.Ф. Ионные ассоциаты роданидных комплексов рения с красителями ксантенового ряда // Весці АН БССР. Сер.хім.наук.-1989.-№1.-С. 3-5.
112. Крошкина А.Б., Шилова Л.К., Антонова Э.А. Метрологическая оценка фотометрического и весового методов определения вольфрама в

-
- минеральном сырье // Заводск. лаборатория.-1977. –Т.43, №6. – С.648-649.
113. Добкина Б.М., Сазикова Г.Б. Определение вольфрама и молибдена по реакции с дитиолом в тантале, ниобии и их пятиокисях //Заводск. лаборатория-1968.-Т.34, №1, -С.32.
- 114 Назаренко В.А., Полуэктова Е.Н. //Журн.аналит.химии.- 1971.-Т.26, № .-С.204. / Цит. по [84].
115. Awad Khady, Rudenko N.P., Kuznetsov V.I., Gudum L.S. Extraction of tungsten with 8-hydroxyquinoline and some of its derivatives // Talanta. – 1971. – V. 18, №3.- P.279 – 285.
116. Жаровский Ф.Г., Горина Д.О. Экстракционно-фотометрическое определение вольфрама с помощью 5,7-дибром-8-оксихинолина в стали // Журн.аналит.химии.-1971.-Т.26, №4.-С.766-771.
117. Полуэктова Е.Н., Назаренко В.А. // Журн.аналит.химии.- 1967.-Т.22, № .-С.746. / Цит.по [84].
118. Саввин С.Б., Намврину Е.Г. Органические реагенты группы арсеназо III. –М.:Атомиздат.1971.
119. Саввин С.Б., Намврину Е.Г., Оханова Л.А. О взаимодействии вольфрама(VI) с бисазозамещенными хромотроповой кислоты в присутствии перекиси водорода // Журн.аналит.химии.-1973. –Т.27, №1 .- С.1199-1123.
120. Саввин С.Б., Намврину Е.Г., Трам Р.С. О взаимодействии вольфрама(VI) с моноазосоединениями в присутствии перекиси водорода // Журн.аналит.химии.-1972.-Т.27, №1. – С.108-115.
121. Назаренко В.А., Антонович В.П. Триоксифлуороны.-М.: Наука. 1973. – 182 с.
122. Антонович В.П., Яковлева Т.П., Шелехина Е.И., Невская Е.М. Взаимодействие редких элементов с новыми триоксифлуоронами // Журн.аналит.химии.-1974.-Т.29, №12. –С.2348-2353.

-
- 123 Назаренко В.А., Ибрагимов Г.И., Полуэктова Е.Н., Шитарева Г.Г. Триоксифлуороны с разным расположением оксигрупп как фотометрические реагенты на вольфрам в присутствии поверхностно-активных веществ // Журн.аналит.химии.-1978.-Т.33, №5. – С.938-945.
- 124 Антонович В.П., Новоселова М.М., Назаренко В.А. О влиянии поверхностно-активных веществ на реакции образования триоксифлуоронатов металлов // Журн.аналит.химии.-1984.-Т.39, №12. --1157-1177.
125. Назаренко В.А., Вещикова Н.А., Новоселова М.М., Антонович В.П., Анохина Н.С., Суворова Е.Н. Взаимодействие вольфрама(VI) с 2,3,7-триоксифлуоронами в присутствии поверхностно-активных веществ// Журн.аналит.химии.-1984.-Т.39, №12. –С.2151-2157.
126. Синтез п-хлорфенилфлуорона и спектрофотометрическое изучение его реакции с вольфрамат-ионом. Wang Dongjin, Zhuan Jinying, Xie Zenhong, Wu Langsiang// Huaxue shili=Chem.Reagents.-1992.-V.14, №2.-p.77-79./Цит. РЖ Хим.1993, 9Г166.
127. Назаренко В.А., Флянтькова Г.В. Фотометрические методы анализа веществ высокой чистоты // Журн.аналит.химии.-1977.- Т.32, №6.- С.1217-1236.
128. Назаренко В.А., Вещикова Н.А., Антонович В.П., Новоселова М.М. Фотометрическое определение микроколичеств вольфрама с применением триоксифлуоронов // Заводск. лаборатория.-1984.-Т.50, №2.-С.7-8.
129. Назаренко В.А., Полуэктова Е.Н., Шитарева Г.Г., Ибрагимов Г.И. Фотометрическое определение вольфрама в рении и его солях // Заводск. лаборатория.-1978.-Т.44, №8.- С.929-930.
130. Пилипенко А.Т., Жебентяев А.И., Волкова А.И. Флуоресцентная реакция вольфрама с морином // Журн. аналит.химии.-1974.-Т.29, №9. – С.1854-1856.

-
131. Бусев А.И., Соколова Т.А. // Журн.аналит.химии.-1968.-Т.23, №11.- С.1348./Цит.по [84].
132. Полуэктова Е.Н., Шитарева Г.Г. //Журн.аналит.химии.-1972.-Т.27, №10.-С.1301./Цит.по [84].
133. Пащенко Э.Н., Мальцев В.Ф. Фотоколориметрическое определение вольфрама в высоколегированных сталях и сплавах //Заводск. лаборатория.-1968.-Т. 34, №1.-С.12-14.
134. Мясоедова А.С., Иванова В.М., Бусев А.И. Фотометрическое определение вольфрама азопроизводными пирокатехина //Журн.аналит.химии.-1978.-Т.33, №2.-С.326-331.
135. Иванов В.М., Бусев А.И., Соколова Т.А. Экстракция в аналитической химии вольфрама // Журн.аналит.химии.-1975.-Т.30, №9. – С.1784-1800.
136. Шнайдерман С.Я., Гумен А.С. Исследование гексилдиантипирил-метанпирокатехинатных комплексов молибдена(VI) и вольфрама(VI) и их аналитическое применение //Журн.аналит.химии.-1972.-Т.27, №10.-С.2060-2064.
137. Али-заде Т.Д., Гамид-заде Г.А., Кулиев В.И. Исследование комплексообразования и экстракции вольфрама(VI) с пирокатехином и анилином// Азерб.хим.журн.-1971, №4.-С.130-133.
138. Чернова Р.К., Харламова Л.Н., Белоусова В.В. Влияние цетилпиридиния на взаимодействие вольфрама(VI) с некоторыми хромофорными хелатаобразующими реагентами триарилметанового ряда// Журн.аналит.химии.-1977.-Т.32, №11.-С.2197-2200.
139. Чернова Р.К., Харламова Л.Н., Белоусова В.В., Кулапина Е.Г., Сумина Е.Г. Разнолигандные комплексы некоторых элементов с пирокатехиновым фиолетовым и хлоридом цетилпиридиния // Журн.аналит.химии.- 1978.-Т.33, №5.-С.858-864.

-
140. Тихонов В.Н. разнолигандные комплексы металлов с трифенилметановыми красителями и четвертичными солями аммония // журн.аналит.химии.-1977.-Т32, №7.-С.1435-1445.
141. Спектрофотометрическое определение шестивалентного вольфрама с помощью пирогаллолового красного и хлорида цетилтриметиламмония. Shijo Yoshio, Takeuchi Tsugio // Бунсэки кагаку, Japan.Anal.-1973.- V.22, №10.-Р.1341-1345./ Цит. по РЖ Хим. 1974, 9Г58.
142. Назаренко В.А, Полуэктова Е.Н., Шитарева Г.Г. Фотометрическое определение вольфрама с помощью 3,5-динитропирокатехина и основными красителями // Журн.аналит.химии.-1973.-Т.28, №10.-С.1966-1969.
143. Иванова И.Ф., Ганаго Л.И Взаимодействие роданидного комплекса вольфрама с кристаллическим фиолетовым // Журн.аналит.химии.-1975.-Т.30, №7.-С.1395-1401.
144. Иванова И.Ф., Семенович И.А., Езерская Т.В., Карташова Т.И. Взаимодействие роданидного комплекса вольфрама с родамином бЖ и родамином С // Изв.вузов. Химия и хим.технология. –1988.-Т.31, №5.-С.55-58.
145. Колесник Р.И., Минина Л.М., Щемелев Г.Г., Багдасаров К.Н. К вопросу использования кристаллического фиолетового в экстракционной фотометрии некоторых ионов / В сб. Физ-хим.методы анализа т контроля производства. –Махачкала 1973, -С.118-119.
146. Борисова Л.В., Ермакова А.Н. Аналитическая химия рения.-М.: Наука. 1974.-319 с.
147. Васильева Л.Н., Карпов Ю.А., Ширяева О.А. Современные методы определения рения // Цветные металлы.-1991, №7.-С.44-49.
148. Борисова Л.В. Развитие методов определения и аналитический контроль рения // Цветные металлы.-1991, №7.-С.41-44.

-
149. Sommer J, Acchermann F., Thorburn Burns D. Present and future status of organic analytical reagents. Part II. Inorganic chemical analysis. Classical methods molecular spectroscopy (absorption and emission) and solvent extraction// Pure and Appl.Chem.-1990.-V.62, №12.-P.2323-2338.
150. Ермолаев М.И., Гикова Ю.Я., Кузнецова Н.А. Исследование условий определения рения роданидным методом в отсутствие экстрагента // Труды Воронежского технолог.ин-та.-1970, № 18.-С.74-75.
151. Цывина Б.С. Фотометрическое определение рения // В сб. Химические методы анализа ниобия и сплавов на его основе. -М., 1970.-С.20-22.
152. Борисова Л.В., Исмагулова А.Б., Пономарева Е.И. Спектрофотометрическое изучение взаимодействия рения с тиомочевинной в присутствии олова(II) в растворах NaOH // Комплексн. использ. минерал. Сырья.-1984, №12. – С.22-25.
153. Меркулова К.С., Бруйля Е.С. Определение рения в сплавах никель-молибден// Журн.прикл.химии.-1972.-Т.45, №7.-С.1606-1607.
154. Борисова Л.В. Фотометрическое определение рения // Журн.аналит.химии.-1969.-Т.24, № 6.-С.1361.
155. Прасолова О.Д, Борисова Л.В. Экстракционно-спектрофотометрическое определение рения с толуен-3,4-дитиолом в концентрированной серной кислоте// Журн.аналит.химии.-1989.-Т.44, №2.-С.346-350.
156. Пешкова В.М., Игнатьева Н.Г. // Журн.аналит.химии.-1967.-Т.22, № 4. -С.757./ Цит. по [146].
157. Талипова Л.Л., Ляпин С.Б., Парпиев Н.А. Фотометрическое и экстракционно-фотометрическое определение рения с 1-меркаптопропионовой кислотой // Журн.аналит.химии.-1976.-Т.31, №1.-С.106-111.

158. Карпов Ю.А., Ким Е.М., Рязанова Л.Н., Ширяева О.А. Современные методы определения рения в “бедных продуктах” //Заводск.лаборатория.-1990.-Т.56, №12.-С.1-7.
159. Пилипенко А.Т., Оболончик В.А. Изучение реакции с метиловым фиолетовым. 3. Состав соединений с красителями трифенилметанового и колориметрический метод определения рения// Укр.хим.журн.-1960.-Т.26, №1.-С.99-106.
160. Йорданов Н., Павлова М., Стефанов С. Метиловый фиолетовый как аналитический реагент для спектрофотометрического определения рения // Изв.хим.Бъл.АН.-1975.-Т.8, №4.-С.696-702.
161. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Лауэр Р.С. Экстракционно-фотометрическое определение тантала, бора, индия и рения //Журн.аналит.химии.-1958.-Т.13, № 4.-с.396-401.
162. Гайбакян А.Г., Хачатрян А.Г., Карапетян С.А. Особенности экстракции перренат-ионов с кристаллическим фиолетовым// Журн.аналит.химии.-1987.-Т.42, №11.-С.2093-2094.
163. Тараян В.М., Мушегян Л.Г. К вопросу о влиянии бензоат-иона на экстракционно-абсорбционное определение рения кристаллическим фиолетовым// Уч.зап.Ереван.ун-та.Естеств.н.-1975.-Т.128, №1.-С.84-87.
164. Лям Нгок Тху. Экстракционно-фотометрическое определение микроколичеств рения в присутствии больших количеств молибдена с помощью бриллиантового зеленого и бромтриоксиазобензена //Укр.хим.журн.-1991.-Т.57, №1.-С.67-70.
165. Тараян В.М. Экстракционно-фотометрическое определение рения(VII) метиловым зеленым // Журн.аналит.химии.-1969.-Т.24, №7.-С.1040 - 1043
166. Muller Achim, Piperaki Efrosine, Heb-Riechimann Christina. Photometricke Rhenium bestimmung in dustiellen Proben. Eine schelle und

- eintache Methode mit hoher selectivitat // Monatsk Chem.-1989.-V.120, №3.-p.219-223
167. Пилипенко П.П., Киш П.П., Желтвай И.И. Изучение комплексообразования и экстракции перрената с викторией голубым 4R// Укр.хим.журн.-1971.-Т.37, №5.-477-482
168. Тараян В.М., Мирзорян Ф.В., Саркисян Ж.В. К особенности экстракции перрената основным красителем – викторией голубой 4R //Арм.хим.журн.-1975.-Т.28, №12.-С.992-997.
169. Гусейнов И.К. Янус зеленый как реагент для экстракционно-фотометрического определения рения(VII) //Азерб.хим.журн.-1973, №3.-С.90-100.
170. Burns D. Thorburn, Tunghnanuruk N. Spectrophotometric determination of rhenium as perrhenate after extraction of its Brilliant Green ion-pair with micricrystalline benzophenone // Analit.chim.acta.-1988.-V.204, №1-2.
171. Gagliardi E., Fusselberg E. Extraction und photometrische Bestimmung von Rhenium // Mikrochim.acta.-1972, №3.-p.385-389.
172. Суворовская Н.А., Шмаринова И.А. Определение рения с родамином В в солянокислой среде // В сб. проблемы обогащения твердых горючих ископаемых.-М.:Недра.-1974.-Т.3, №3.-С.69-75.
173. Лебедева С.П., Тараян В.М. Экстракционно-фотометрическое определение рения родамином С // Журн.аналит.химии.-1975.-Т.30, №7.-С.1403-1405.
174. Григорян Л.А., Мушегян Л.Г., Тараян В.М. Экстракционно-флуориметрическое определение рения с родамином 6Ж // Заводск.лаборатория.-1976.-Т.42, №9.-С.1038-1039.
175. Блюм И.А., Бруштейн Н.А. Экстракционно-флуориметрическое определение рения в природных материалах //Заводск.лаборатория.-1970.-Т.36, №9.-С.1032-1033.

-
176. Alexandrov A., Simeonova Z. Extraction and spectrophotometric determination of rhenium in molybdenum concentrates by means of tetrazolium salts // *Mikrochim.acta.*-1985.-V.1, №5-6, -P.447-453.
177. Александров А., Симеонова Ж. Экстракционно-фотометрическое определение рения(+7) в молибденовом концентрате при помощи нитротетразолового голубого // *Научн.тр.Пловдив.ун-та. Химия.* – 1980.-Т.18, №3.-С.37-46.
178. Симеонова Ж., Александров А., Стоименов Н. Экстракционно-спектрофотометрическое исследование системы тетразолвиолет – перренат – вода – хлороформ. Определение рения в медной руде // *Научн.тр.Пловдив.ун-та. Химия.* –1989.-Т.27, №5.-С.39-52.
- 179 Constantinescu C., Constantinescu Gh.C. Noi reactivi de dozare a anionului perrenat // *Bull.Inst.polithehn.Bucuresti. Ser.chim.*-1988, №50.-p.61-66
180. Гусейнов И.К., Рустамов Н.Х, Багбанлы С.И. Пинацианол как реагент для экстракционно-фотометрического определения рения(VII) // *Азерб.хим.журн.*-1976, №4.-138-142.
181. Борисова И.А., Калугин А.А., Портная Р.И., Сергиевский В.В. Экстракционно-фотометрическое определение микроколичеств рения // *Тр.по химии и хим.технол.*-1973.-Т.35, №4.-С.122-123.
182. Васильев В.П., Каширина Ф.Д., Хропина Е.Н. Экстракционно-фотометрическое определение рения с антиприновым оранжевым // *Изв.высш.учебн.заведений.Химия и хим.технол.*-1971.-Т.14, №4.-С.503-506.
183. Васильев В.П., Каширина Ф.Д., Хропина Е.Н. Разделение рения и молибдена экстракцией с применением антипринового оранжевого // *Изв.высш.учебн.заведений.Химия и хим.технол.*-1972.-Т.15, №1.-С.32-34.

-
184. Григорян Л.А., Гайбабян А.Г., Даян Р.Г., Тараян В.М. Экстракционно-флуориметрическое определение рения основным красителем акридиновым желтым // Арм.хим.журн.-1987.-Т.40, №1.- С.21-31.
185. Ганаго Л.И., Иванова И.Ф. Изучение роданидных комплексов молибдена, вольфрама и рения с красителями трифенилметанового ряда в водных растворах // Координационная химия.-1976.-Т.2. – С.1054-1059.
186. Пилипенко А.Т., Нгуэн Монг Шинь. Экстракционно-фотометрический метод определения рения с помощью сафранина Т // Укр.хим.журн.-1966.-Т.32, №11.-С.1211-1215.
187. Аналитическая химия синтетических красителей /Под. ред. К.Венкатарамана. Пер. с англ. -Л.:Химия, 1979.-576 с.
188. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии.-М.: Химия, 1989.-448 с.
189. Рейхард Т.Х. Растворители в органической химии. -Л.:Химия, 1973.-150 с.
190. Гинсбург О.Ф., Завлин П.М. Превращения трифенилметановых красителей в кислых средах. II. Изучение сложных кислотно-основных равновесий // Журн.общ.химии.-1961.-Т.31, №1.-С.75-80.
191. Киш П.П., Кременева С.Г. Состояние некоторых цианиновых красителей в водном растворе// Журн.аналит.химии.-1975.-Т.30, №2.-С.244-249.
192. Stewart J.J.P.// J.Comput.Chem..-1989.-V.17, №2.-P.209-263.
193. Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей.-М.: Наука, 1970.-220 с.
194. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометальные комплексы и их применение в аналитической химии.-М.:Химия, 1983.-224 с.

-
195. Пилипенко А.Т. Органічні реактиви в неорганічному аналізі.-К.:Вища школа, 1972.-216 с.
 196. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванова В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. -М.: Химия, 1978.-432 с.
 197. Коренман И.М. Коэффициенты распределения органических соединений.-Воронеж: Изд-во ВГУ, 1992.-336 с.
 198. Киш П.П., Базель Я.Р. Комплексообразование и экстракция палладия с галогенид(роданид)-ионами и катионным розовым 2С //Укр.хим.журн.-1989.-Т.55, №6.-с.629-632.
 199. Балог Й.С. Образование, свойства, экстракция и аналитическое применение ионных ассоциатов с участием цианиновых и других основных красителей: Автореф.дис... д-ра хим.наук: 02.00.02/Физ.-хим.ин-т им.А.В.Богатского АН Украины.-Одесса, 1995.-37 с.
 200. Толмачев А.А., Толмачева В.С., Шевчук Л.И и др. Замещенные 2-метил-, и 2-метилениндолины//Химия гетероцикл. соед.-1990, №11.-С.1495-1499.
 201. Толмачев А.А., Толмачева В.С. 5-замещенные 2-метил-, и 2-метилениндолины//Химия гетероцикл. соед.-1986, №11.-С.1474-1477.
 202. Толмачев А.А., Митрохин А.Ю.,Толмачева В.С., Харченко А.В. // Химия гетероцикл. соед.-1993, №8.-С.1049-1054.
 203. Студеняк Я.І. Екстракція роданидних комплексів деяких d-елементів з ціаніновими барвниками: Автореф.дис... кандидата хім.наук: 02.00.02/Київськ.держ.у-ті ім.Т.Г.Шевченка.-К., 1994.-22 с.
 204. Чунаев Ю.М., Пржиялговская Н.М. 2-метилениндолиевые основания. Синтез и свойства//Итоги науки и техники.-М.: ВИНТИ,-1990.-Т.14.-127 с.
 205. Базель Я.Р., Студеняк Я.И., Киш П.П. Состояние цианиновых красителей на основе 1,3,3-триметил-3Н-индолия в водных и водно-

- органических средах// Журн.аналит.химии.-1993. –Т.48, №4.-С. 631–643.
206. Ломоносов С.А. Электронное распределение в катионах трифенилметановых красителей и экстрагируемость ионных ассоциатов//Журн.аналит.химии.-1967.-Т.22, №8.-С.1125-1141.
207. Ломоносов С.А., Попов Э.И., Сорокин Г.Х. и др. Межмолекулярная агрегация триарилметановых красителей и ее аналитическое значение. Сообщение 2. О природе ассоциативных и агрегационных процессов в растворах кристаллического фиолетового//Журн.аналит.химии.-1973.-Т.28, №9.-С.1653-1664.
208. Пилипенко А.Т., Савранский Л.И., Нгуен Монг Шинь. Корреляция между строением и химико-аналитическими свойствами некоторых основных красителей//Журн.аналит.химии.-1969.-Т.24, №3.-С.460-463.
209. Ломоносов С.А., Носова И.П., Сорокин Г.Х. Межмолекулярная агрегация триарилметановых красителей и ее аналитическое значение. Сообщение 11. Сорбция триарилметановых красителей на твердой поверхности// Журн.аналит.химии.-1977.-Т.32, №2.-С.224-235.
210. Ломоносов С.А., Шукалюкова Н.И., Черноухова В.И. . Межмолекулярная агрегация триарилметановых красителей и ее аналитическое значение. Сообщение 7. Экстракционно-фотометрическое определение иода триарилметановыми красителями// Журн.аналит.химии.-1973.-Т.28, №12.-С.2389-2395.
211. Осик Ю.И., Качковский А.Д., Сарибеков Г.С., Андросов В.Ф. К вопросу о взаимосвязи между химическим строением катионных красителей и их красящими веществами//Журн.приклад.химии.-1982.-Т.65, №7.-С.1541-1647.
212. Аксаленко О.И., Харабаев Н.Н., Черновьянц М.С., Багдасаров К.Н. Электронное строение и протолитические свойства

-
- триметинцианиновых красителей на основе бензимидазола//Журн.аналит.химии.-1990.-Т.45, №2.-С.404-408.
213. Балог Й.С., Киш П.П., Ищенко А.А. и др. Спектрофотометрическое изучение кислотно-основных свойств катионных цианиновых красителей//Журн.аналит.химии.-1990.-Т.45, №3.-С.481-490.
214. Базель Я.Р., Студеняк Я.И., Киш П.П. Состояние цианиновых красителей на основе 1,3,3-триметил-3Н-индолия в водных и водно-органических средах//Журн.аналит.химии.-1993.-Т.48, №4.-С.631-643.
215. Сергеев Н.П. Спектроскопия ЯМР. –М.: Изд.МГУ. –1981. –279 с.
216. Гордон А., Форд Р. Спутник химика.-М.:Мир.-1976.-С.79.
217. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований.- М.:Химия.-1964.-С.64.
218. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии.-Л.:Химия.-1975.-232 с.
219. Полуэктов Н.С., Бельтюкова С.В., Мешкова С.Б. Константы димеризации некоторых основных красителей, используемых в экстракционно-фотометрических анализах // Журн.аналит.химии.-1971.-Т.26, №6.-С.1042-1047.
220. Л.И.Антропов. Теоретическая электрохимия.-М.:Высшая школа. -1975.-560 с.
221. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ.- М.:Химия.-1977.-200 с.
222. Корята И. Ионы, электроды, мембраны. Пер. с чешк.-М.:Мир.-1983.-264 с.
223. Кузнецов В.В. Внешнесферные комплексы в аналитической химии // Успехи химии.-1986. –Т.40, -№ 4. –С. 1409 – 1433.
224. Григорян Л.А., Муса С., Газарян К.Г., Маркарян Ш.А. Исследование внешнесферных комплексных соединений анионных комплексов

- рения(VII),сурьмы(V) и ртути(II) с основными красителями // Координационные соединения. –1993. –Т. 38, -№ 10. –С. 1704 –1707.
225. Болдог Й.Й., Попель П.П. Електролітична дисоціація та електроліти.– К.:Радянська школа.– 1988. –136 с.
226. Мохосоев М.В., Шевцова Н.А. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах.-Улан-Удэ: Бурятское кн.из-во.-1977.- 168 с.
227. Бурцева К.Г., Воропанова Л.А., Кочубей Л.А. Об изополисоединениях молибдена и вольфрама//Журн.неорг.химии.-1984.-Т.29,-№6.-С.1463-1467.
228. Кузнецов В.И., Большакова Л.И. Бутилродамин С – новый реагент для фотометрического определения, экстрагирования, осаждения и соосаждения элементов // Журн.аналит.химии.-1960.-Т.15, № 5.- С.523-528.
229. Ломоносов С.А. Межмолекулярная агрегация триарилметановых красителей и ее аналитическое значение. 1. Электростатические межмолекулярные взаимодействия в раствора триарилметановых красителей // Журн.аналит.химии. –1973.-Т.167, № 2. – С.354-356.
230. Кузнецов В.В. Цветные реакции, связанные с выпадением осадка // Успехи химии.- 1949. –Т.18, № 1.-С.75-99.
231. Киш П.П., Базель Я.Р. Условия осаждения и фотометрического определения свинца с иодид-ионами и цианиновыми красителями // Журн.аналит.химии. –1989. – Т.40, №2. – С.313-319.
232. Базель Я.Р. Умови осадження та фотометричне визначення аргентуму поліметиновим барвником // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія хімія. – 1998, № 3. – С.129 – 131.
233. Базель Я.Р. Аналітичне застосування реакції хлорату (VII) з основними поліметиновими барвниками // Укр.хім.журн. – 1998. – Т.64, №1. – С. 62-66.

-
234. Воронич О.Г. Умови осадження і фотометричне визначення бісмуту з бромід-іонами і ціаніновим барвником. // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія хімія. – 1998, № 3. – С.153-154.
235. Базель Я.Р. Використанні реакції осадження та екстракції іонного асоціату хлорату (VII) з основними поліметиновими барвниками в аналізі // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія хімія. – 1997, № 2. – С. 12-16.
236. Кормош Ж.О. Осадження і фотометричне визначення вольфраму поліметиновими барвниками // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія хімія. – 1998, № 3. – С.132-134.
237. Кормош Ж.О. Деякі методи підвищення чутливості та селективності при визначенні W(VI) та Re(VII) з основними ціаніновими барвниками // Елементарні процеси в атомних системах (ЕПАС'98). – 1998. –С. 112-120.
238. Киш П.П., Кременева С.Г. Состояние некоторых цианиновых красителей в водном растворе//Журн.аналит.химии.-1975.-Т.30,-№2.- С.244-249.
239. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций.- Л.: Химия.-1977.- 359 с.
240. Антонович В.П., Манджигаладзе О.В., Новоселова М.М. Применение ПАВ в фотометрических методах анализа.-Тбилиси: Изд-во Тбилисск.ун-та,-1983.-111 с.
241. Киш П.П., Базель Я.Р., Зикань К.И. Фотометрическое определение свинца хромпиразолом I // Журн.аналит.химии.-1986.-Т.41, №6.- С.1061-1066.
242. Киш П.П., Базель Я.Р. Влияние природы и концентрации поверхностно-активных веществ на комплексообразование в системе свинец – иодид - основной краситель// Журн.аналит.химии.-1989.- Т.44, №3.-С.413-421.

243. Киш П.П., Балог Й.С., Гадар С.С. Комплексообразование олова(IV) с роданид-ионами и трифенилметановыми красителями в присутствии ПАВ//Укр.хим.журн.-1987.-Т.53, №10.-С.1076-1079.
244. Киш П.П., Базель Я.Р. Комплексообразование висмута с иодид-ионами и основными красителями в присутствии ПАВ //Укр.хим.журн. -1992.-Т.52, №8.-С.754-757.
245. Базель Я.Р. Комплексоутворення молібдену з тіоціанат-іонами та основними поліметиновими барвниками у присутності поверхнево-активних речовин//Укр.хім.журн.-1998.-Т.64, №2.-С.122-126.
246. Кормош Ж.О., Базель Я.Р., Кріштан Т.М., Кулакова Т.О.5-нітро-1,3,3-триметил-2-[3-(5',7'-дибром-1',3',3'-триметил-2'-індолініден)-пропініл]-3'Н-індоля хлорид – новий реагент для фотометричного визначення вольфраму//Наук.вісник Ужгородського у-ту. Серія хімія.-1999, №4.-С74-76.
247. Базель Я.Р., Кормош Ж.О., Студеняк Я.І. Особливості екстракції іонних асоціатів ренію (VII) з основними ціаніновими барвниками сумішами органічних розчинників//Укр.хім.журн.-1996.-Т.62, №1.-С.50-55.
248. Кормош Ж.О., Базель Я.Р. Особливості екстракції та аналітичне застосування іонних асоціатів ренію та вольфраму з ціаніновими барвниками// Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії. Тези доповідей. -Ужгород.-1998.-С.70.
249. Базель Я.Р., Кормош Ж.А., Студеняк Я.И. Особенности экстракции некоторых оксианионов основными цианиновыми красителями// X конференция по экстракции, -М.,-1994.-С.322.
250. Базель Я.Р., Кормош Ж.О., Студеняк Я.І. Особливості екстракції іонних асоціатів ренію (VII) з основними ціаніновими барвниками сумішами органічних розчинників//Укр.хім. журн.-1996.-Т.62, №1.-С.50-55.

-
251. Constantinescu C., Caranfil C. Spectrophotometric determination of rhenium with Astraphloxine G // *Rev.Chim.*, -1981, -Vol.32, №2. – pp. 160-162.
252. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 411. Перевод с английского.
253. Киприянов А.И. Влияние растворителя на цвет красителя (сольватохромия)// *Успехи химии.*- 1960. – Т.29, №11. – С.1336 – 1361.
254. Макашев Ю.А. Внешняя сфера и внешнесферные взаимодействия координационных соединений // *Координац.химия.*-1981.-Т.7, № 9. – С.1307 – 1310.
255. Кузнецов В.В. Внешнесферные комплексы в аналитической химии // *Успехи химии.*-1986. – Т.55, № 9. – С.1409 – 1433.
256. Григорян Л.А., Муса С., Газарян К.Г., Маркарян Ш.А. Исследование внешнесферных комплексных соединений анионных комплексов рения(VII), сурьмы(V) и ртути(II) с основными красителями // *Журн.неорг.химии.* – 1993. – Т. 38, №10. – С.1704 – 1707.
257. Григорян Л.А. Исследование строения соединений основных красителей с анионными комплексами /Органические реагенты в аналитической химии. Тезисы докладов VII Всероссийской конференции. –Саратов. –1999. – С.32.
258. Григорян Л.А., Ованесян Н.С. Исследование строения основных красителей с анионными комплексами // *Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії.*- Харків. – 2000.-С.69.
259. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. – К.: Наукова думка, 1994. – 230 с.
260. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. -Л.: Химия. 1986.- 432 с.
261. Мариничев А.Н., Турбович М.Л., Зенкович И.Г. Физико-химические расчеты на микро-ЭВМ. – Л.: Химия. –1990. – 256 с.

-
262. Коренман Я.И. Параметры растворимости при экстракции фенолов // Журн.физ.химии. – 1972. – Т.46, №3. – С.578 – 581.
263. Бусев А.И., Огарева М.Б., Дзинтариекс М.Е. Экстракция соединений перрената с антипириновыми красителями // Журн.аналит.химии. – 1967. – Т.22. –С.205 – 211.
264. Иванова И.Ф., Ганаго Л.И. Взаимодействие роданидного комплекса вольфрама с кристаллическим фиолетовым // Журн.аналит.химии. – 1975. – Т. 30, № 7. – С.1395 – 1402.
265. Назаренко В.А., Полуэктова Е.Н., Шитарева Г.Г. Фотометрическое определение вольфрама с помощью 3,5-динитропирокатехина и основным красителем // Журн.аналит.химии. – 1973. – Т.28, №10. – С.1966 – 1969.
266. Петрова Т.В., Саввин С.Б. Смешанные водно-органические среды в фотометрии // Журн.аналит.химии. – 1987. – Т.42, № 11. – С.1925 – 1944.
267. Саввин С.Б., Петрова Т.В., Джераян Т.Г. Цветные реакции некоторых переходных элементов в водно-органических средах // Журн.аналит.химии. – 1975. – Т.30, №11. – С.2092 – 2097.
268. Торопов В.В., Королев В.П., Крестов Г.А. Термодинамическое исследование растворов NaBr, KBr, NH₄Br, ND₄Br в смеси воды и тяжёлой воды с N,N-диметилформамидом // Известия Высших учебных заведений. Химия и хим.технология.- 1984. – Т.27, № 9. – С.1111-1113.
269. Рахматуллаев К., Гиясов А.Ш. Экстракция таллия(III) в присутствии хлорид-ионов и диметилформамида и его комплексообразование с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в органической фазе // Известия Высших учебных заведений. Химия и хим.технология.- 1984. – Т.27, № 9. – С.1029 – 1031.

-
270. Яцимирский К.Б., Романова В.Ф. Исследование состояния вольфрамов в растворе кинетическим методом // Журн. неорганической химии. – 1965. – Т. 10, №7. – С.1603.
271. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. – М.: Химия, 1982. – 288 с.
272. Булатов М.И., Калинин Н.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа.-Л.: Химия, 1986.- 432 с.
273. Мілян П.М., Кормош Ж.О., Семрад О.О., Кун С.В. Синтез сполук в системі Pb-Sb-O, легованих ренієм// Науковий вісник ужгородського університету. Серія хімія.-1998, № 3.-С.55-56.
274. Мілян П.М., Кормош Ж.О., Семрад О.О. , Базель Я.Р., Кун С.В., Соломон А.М., Студеняк Я.І. Синтез та властивості сполук в системі Pb-Sb-O легованих вольфрамом// Науковий вісник Ужгородського університету. Серія хімія.- 1997, №2.-С.32-33.
275. Кормош Ж.А., Базель Я.Р., Студеняк Я.И., Милян П.М., Толмачев А.А. Экстракционно-фотометрическое определение вольфрама в сегнетоэлектриках системы Pb-Sb-W-O // Заводск. лаборатория –2000. – Т.66, - № 9. – С. 9-11.