

На правах рукописи



Тосмаганбетова Кульди Сулейменовна

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

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Томск - 2017

Работа выполнена на кафедре химии Евразийского национального университета имени Л.Н.Гумилева Республики Казахстан

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Досмагамбетова Сауле Саркантаевна

Официальные оппоненты: **Лосев Владимир Николаевич**
доктор химических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», старший научный
сотрудник госбюджетной темы ГХ – 4

Суханов Алексей Викторович
кандидат химических наук,
ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский Томский
политехнический университет»,
кафедра систем управления и
мехатроники, доцент

Ведущая организация: ФГНБУ КНЦ СО РАН «Институт химии и
химической технологии СО РАН»,
г. Красноярск

Защита состоится «15» декабря 2017 г. в 16.30 час. на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43а. 2-ой корпус ТПУ, Малая химическая аудитория

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, ул.Белинского, 55 и на сайте [http: // portal.tpu.ru/council/911/worklist](http://portal.tpu.ru/council/911/worklist)

Автореферат разослан « » октября 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212. 269. 04

 Гиндуллина Т. М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

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

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

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

На основе комбинирования твердофазной спектроскопии и сорбции комплексов с органическими реагентами на твердой фазе рядом авторов разработаны методы определения многих элементов. Образцы на основе сорбентов не удовлетворяют требованиям гомогенного распределения определяемых компонентов и плотности поверхности и, кроме того, характеризуются длительностью пробоподготовки из-за высоких флотационных свойств, применяемых сорбентов.

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

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

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

Поэтому проведение научных исследований в этом направлении представляется актуальным.

Степень разработанности диссертационной работы

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

Недостаточная изученность закономерностей экстракции ионов серебра(I) амидами в расплаве высших карбоновых кислот, возможностей разработки образцов твердофазной спектроскопии, удовлетворяющих требованиям гомогенного распределения определяемых компонентов, точности, воспроизводимости результатов делает целесообразными исследования в этом направлении.

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

Объекты исследований: химия экстракционных систем.

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

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

Задачи работы:

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

Научная новизна работы

- изучены новые экстракционные системы для извлечения и концентрирования серебра(I).
- впервые установлены закономерности экстракции серебра(I) расплавом стеариновой кислоты, тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты, гидрохлоридом семикарбазида в расплаве стеариновой кислоты и найдены оптимальные условия количественной экстракции серебра(I) и его отделения от сопутствующих элементов.
- впервые установлены закономерности комплексообразования в расплаве индивидуальной стеариновой кислоты и смесей амида и стеариновой кислоты, предложены вероятные схемы экстракционных равновесий в указанных системах.
- разработан способ приготовления твердых образцов для определения серебра(I) методом твердофазной спектроскопии.
- предложен метод определения ионов серебра(I), основанный на предварительной экстракции легкоплавким экстрагентом и последующем определении ионов металла методом твердофазной спектроскопии.

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

Практическая значимость работы.

1. Данные по избирательности экстракции серебра (I), меди (II), цинка (II), свинца (II), железа(III) могут служить основой для разработки методик выделения и концентрирования ионов из различных многоэлементных объектов окружающей среды для последующего спектрального анализа твердых экстрактов.
2. Разработан новый способ химической пробоподготовки для твердофазной спектроскопии, обеспечивающий гомогенность распределения определяемого компонента, близость состава образцов с известным содержанием вещества с составом анализируемых образцов и позволяющий повысить точность анализа за счет селективного выделения серебра(I).
3. Разработан новый экстракционно – твердофазно - спектроскопический метод определения серебра(I), отличающийся высокой точностью, селективностью и чувствительностью и позволяющий проводить анализ стандартных образцов полиметаллических руд

Методология и методы диссертационного исследования

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

Методы исследования. Изучение экстракции выполняли с применением атомно-абсорбционного, фотометрического методов. Атомно-абсорбционное

определение элементов проводили на атомно-абсорбционном спектрометре «КВАНТ-Z.ЭТА» («Кортек», Россия). В качестве защитного газа использовали аргон высокой чистоты. Фотометрический контроль экстракции серебра(I) проводили на спектрометре Spekol 1500 (analitikjena).

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

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

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

Положения, выносимые на защиту

1. Экстракция серебра(I) из водных растворов расплавом стеариновой кислоты, тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты, гидрохлоридом семикарбазида в расплаве стеариновой кислоты в зависимости от различных факторов и определение оптимальных условий количественного извлечения ионов серебра(I).

2. Закономерности комплексообразования в системах с расплавами индивидуальных легкоплавких органических реагентов и их смесей с амидами и вероятные схемы экстракционных равновесий, спектроскопические характеристики комплексов.

3. Способ приготовления твердых образцов для определения серебра(I) методом твердофазной спектроскопии.

4. Метод экстракционно - твердофазно - спектроскопического определения серебра(I).

Личный вклад автора заключается в непосредственном выполнении работы, обработке, анализе данных и оформлении материалов их в виде научных публикаций и докладов на научных конференциях. Направление

исследований, постановка задач и анализ результатов обсуждались с научным руководителем

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

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

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

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Во введении обоснована актуальность, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы, определены цель и задачи диссертационной работы.

В первой главе, обзоре литературы, представлены основные данные о физических и химических свойствах серебра(I), его соединений и легкоплавких органических экстрагентов. Систематизированы экстрагенты селективного извлечения серебра(I), сделан анализ работ по методам определения серебра(I) и применению стандартных образцов в аналитической химии. Сделано заключение о целесообразности разработки комбинированных методов определения серебра(I) на основе сочетания экстракции ЛОВ и твердофазной спектроскопии.

Во второй главе приведены квалификационные характеристики исходных веществ, описание аппаратуры и техники эксперимента, аналитических методов определения содержания элементов и методов идентификации. Контроль экстракции серебра(I) проводился методом атомно- абсорбционной спектроскопии и экстракционно-фотометрического метода с применением дитизона.

В третьей главе обсуждаются результаты экстракции серебра(I) из водных растворов расплавом стеариновой кислоты, тиосемикарбазидом в

расплаве стеариновой кислоты, гидрохлоридом семикарбазида в расплаве стеариновой кислоты, а также результаты по определению состава экстрагирующихся соединений в изученных системах.

Четвертая глава посвящена разработке способа приготовления образцов сравнения для определения серебра(I) методом твердофазной спектроскопии и практическому применению результатов исследования.

Экстракция ионов серебра(I) в системе водный раствор - амид в расплаве стеариновой кислоты.

С целью установления возможности количественного и селективного извлечения серебра(I) из водных растворов, разработки способов получения образцов сравнения для твердофазной спектроскопии и методов экстракционно – твердофазно - спектроскопического определения серебра(I) исследованы и систематизированы закономерности влияния pH водной среды, концентрации ионов металла и реагентов, продолжительности контакта и соотношения объемов фаз, температуры на степень экстракции металла в системах: водный раствор-расплав стеариновой кислоты, водный раствор- тиосемикарбазид в расплаве стеариновой кислоты, водный раствор- гидрохлорид семикарбазида в расплаве стеариновой кислоты.

Найдено, что оптимальными являются температура 80-90°C и соотношение объемов фаз 1:1-1:100, экстракционное равновесие устанавливается за 3 мин, изменение концентрации металла от 10^{-5} до 10^{-2} моль/л не влияет на продолжительность экстракции.

Изучение влияния pH водного раствора на степень экстракции ионов серебра(I) расплавом стеариновой кислоты и амидами в расплаве стеариновой кислоты проводилось для концентраций металла 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} моль/л в интервале pH= 1-8.

На основе полученных данных построены кривые экстракции серебра в различных экстракционных системах. Найдено, что в системе с тиосемикарбазидом pH максимального извлечения составляет 6,0 и выше. Из кривой экстракции серебра(I) в системе с гидрохлоридом семикарбазида следует, что оптимальным значением является pH=3,6, а в системе стеариновой кислоты степень извлечения серебра(I) максимальна при pH выше 5,1 и составляет 99,98%, а То есть, значение оптимального равновесного pH в системе с семикарбазидом солянокислым лежит в гораздо более кислой области, чем в системах со стеариновой кислотой и тиосемикарбазидом. На основе этого можно предположить, что выделение HCl в свободном виде повышает кислотность среды и этим объясняется понижение значения pH равновесного. Таким образом, можно сделать вывод о том, что ионы серебра(I) количественно извлекаются во всех трех изученных системах. При этом pH количественного извлечения ионов серебра(I) уменьшается при переходе от стеариновой кислоты и тиосемикарбазида к гидрохлориду семикарбазида. Различия в значениях pH могут быть использованы для решения проблем селективности.

Влияние сопутствующих элементов. Изучена экстракция ряда сопутствующих серебра в объектах окружающей среды, в частности, полиметаллических рудах Казахстана, металлов.

В таблице 1 сводные данные по оптимальным значениям pH экстракции этих элементов сравниваются с результатами по экстракции серебра(I) в зависимости от pH водного раствора.

Из указанной таблицы следует, что меняя значения pH, можно создать условия для селективной количественной экстракции серебра в присутствии сопутствующих элементов.

Таблица 1 - Сводные данные по оптимальным значениям pH экстракции меди(II), цинка(II), свинца(II), серебра(I), железа(III) в различных экстракционных системах (n=10, p=0,95)

Система с тиосемикарбазидом					
Элемент	Медь	Цинк	Свинец	Железо	Серебро
pH _{равн.}	3,55±0,01	3,29±0,01	2,90±0,01	3,30±0,01	6,25±0,01
	Система с гидрохлоридом семикарбазида				
	2,57±0,01	2,20±0,01	2,10±0,01	2,10±0,01	3,60±0,01

Изучение влияния концентрации реагента на экстракцию серебра(I). Для определения оптимальной концентрации реагента было исследовано влияние изменения концентрации тиосемикарбазида и гидрохлорида семикарбазида в расплаве стеариновой кислоты на степень экстракции серебра(I). Содержание органического реагента изменяли в интервале: 0,001-1,0M.

Результаты приведены на рисунке 1. Из рисунка видно, что экстракция идет количественно в интервале концентрации реагента 0,5 – 1,0M.

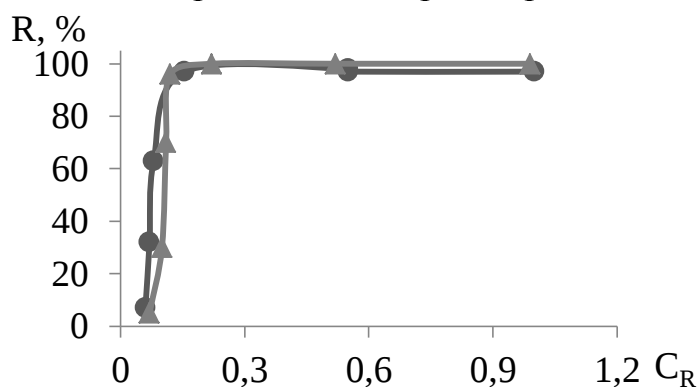


Рисунок 1 - Зависимость степени извлечения серебра(I) от концентрации реагента.

● - система с тиосемикарбазидом, ▲ - система с гидрохлоридом семикарбазида

Определение состава экстрагирующихся соединений. Исследования по установлению состава экстрагирующихся соединений с применением метода сдвига равновесия показали, что тангенс угла наклона кривых зависимостей

коэффициента распределения серебра от pH водной фазы $\lg D = f(\text{pH})$ равен единице. Это дало возможность сделать предположение, что при экстракции серебра расплавом стеариновой кислоты и амида выделяется 1 протон.

Зависимости коэффициентов распределения серебра от концентрации тиосемикарбазида и гидрохлорида семикарбазида в стеариновой кислоте изучена при постоянной концентрации. Концентрация амида менялась в интервале 0,03 – 1М (таблицы 2,3). Найдено, что тангенс угла наклона прямой зависимости $\lg D = f(\lg C_{\text{ТСК}})$ равен 1, что подтверждает отсутствие координации нейтральных молекул тиосемикарбазида

Для подтверждения данных о составе экстрагирующегося соединения, полученных методом сдвига равновесия, изучено влияние мольных соотношений металла и тиосемикарбазида на степень извлечения металла. При этом менялась концентрация реагента при постоянной концентрации металла. В результате получена кривая насыщения, точка излома на которой отвечает отношению стехиометрических коэффициентов 1:1, которое равно отношению концентраций реагирующих компонентов.

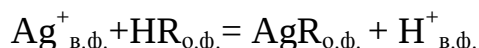
Таблица 2 - .Результаты экстракции серебра (I) в зависимости от концентрации тиосемикарбазида в расплаве стеариновой кислоты

$C_{\text{ТСК}}$, моль/л	$\lg C_{\text{ТСК}}$	$C_{\text{Ag, водн.}} \cdot 10^{-3}$ моль/л	$C_{\text{Ag, орг.}} \cdot 10^{-3}$ моль/л	D	$\lg D$	R %
0,03	-1,52	0,05	1,65	33,0	1,51	89,08
0,05	-1,30	0,04	1,70	42,5	1,63	91,60
0,07	-1,16	0,02	1,76	88,0	1,94	95,27
0,1	-1,00	0,006	1,83	305,0	2,48	98,55
0,5	-0,30	0,005	1,84	368,0	2,57	98,93
1,0	0,00	0,0001	1,85	18500,0	4,26	99,99

Таблица 3 - .Результаты экстракции серебра (I) в зависимости от концентрации гидрохлорида семикарбазида в расплаве стеариновой кислоты

$C_{\text{ГСК}}$, моль/л	$\lg C_{\text{ГСК}}$	$C_{\text{Ag, водн.}} \cdot 10^{-3}$ моль/л	$C_{\text{Ag, орг.}} \cdot 10^{-3}$ моль/л	D	$\lg D$	R %
0,03	-1,52	0,03	1,71	57	1,76	92,5
0,05	-1,30	0,02	1,76	88	1,94	95,0
0,07	-1,16	0,01	1,81	181	2,25	97,8
0,1	-1,00	0,005	1,83	366	2,56	98,9
0,5	-0,30	0,002	1,84	920	2,96	99,5
1,0	0,00	0,0005	1,85	3700	3,57	99,90

Из полученных результатов следует, что при экстракции серебра тиосемикарбазидом и гидрохлоридом семикарбазида в расплаве легкоплавкого органического вещества выделяется 1 протон и отсутствует сольватация экстрагирующегося соединения нейтральными молекулами реагента. На этой основе можно предположить, что серебро (I) экстрагируется по схеме:



Вероятный механизм взаимодействия серебра (I) с тиосемикарбазидом и гидрохлоридом семикарбазида - катионообменный с возможной

дополнительной координационной связью за счет донорных атомов реагентов по донорно-акцепторному механизму.

Для подтверждения предполагаемой схемы экстракционного равновесия в оптимальных условиях экстракции серебра (I) проведен синтез его стеарата и соединений серебра с тиосемикарбазидом и гидрохлоридом семикарбазида. Полученные соединения и экстракты серебра в расплаве тиосемикарбазида и гидрохлоридом семикарбазида в стеариновой кислоте изучены методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. В работе использован метод сравнения штрихрентгенограмм и ИК-спектров поглощения комплексного соединения и некоординированного лиганда.

При оценке интенсивности пиков штрихрентгенограмм использовалась широко известная качественная шкала интенсивностей.

Наиболее яркая линия штрихрентгенограммы стеариновой кислоты находится при угле отражения $6,32^\circ$, тиосемикарбазида – $14,40^\circ$, гидрохлорида семикарбазида – 27° . На штрихрентгенограмме соединения она смещена до $10,07^\circ$. Сопоставление штрихрентгенограмм порошков экстрагируемых соединений с штрихрентгенограммами исходных реагентов позволяет утверждать, что выделенные соединения являются индивидуальными веществами, кристаллические решетки которых характеризуются собственным набором межплоскостных расстояний и соответствующих им интенсивностей.

ИК-спетроскопическое исследование стеарата серебра (I) показало, что спектре соединения исчезает полоса связанных водородными связями молекул карбоновой кислоты при 1730 см^{-1} . В спектре стеариновой кислоты отсутствует полоса антисимметричных валентных колебаний связей $\nu\text{C-O}$ симметричного карбоксилат-иона $(\text{COO})^-$, а в соединении серебра проявляется сильная полоса в области 1570 см^{-1} . Указанные изменения в спектрах соединений по сравнению со спектром стеариновой кислоты позволяют предположить, что координация металла происходит через атомы кислорода карбонильной и гидроксильной групп бидентатной молекулы стеариновой кислоты.

Данные полученные при изучении ИК-спектров тиосемикарбазида и соединений со стеариновой кислотой, находятся в хорошем соответствии с литературными данными. В ИК-спектрах полученного твердого экстракта имеются ярко выраженные 3 полосы в области 3000 см^{-1} и еще три полосы в области $1500\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, в области $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$ отсутствует полоса, характерная для колебания связи CS в комплексах с нейтральными амидными молекулами тиосемикарбазида, присутствуют полосы в области $1540\text{--}1560\text{ см}^{-1}$, относящиеся преимущественно к валентным колебаниям двойных связей CS. Указанные изменения в спектре соединения по сравнению со спектрами реагентов и наблюдаемое в спектре соединения смещение соответствующих полос свидетельствуют об образовании комплекса с имидтиольной (депротонированной) формой тиосемикарбазида. Согласно литературным данным при присутствии в амидных лигандах группировок $(-\text{CONH}_2)$, $(-\text{CSNH}_2)$, $(-\text{CONH}-\text{NH}_2)$, $(-\text{CSNH}-\text{NH}_2)$ такие молекулы, как правило, при

На рисунке 2 представлен спектр стеариновой кислоты, снятый относительно белого стандартного образца оксида магния. Из рисунка видно, что в спектре диффузного отражения стеариновой кислоты наблюдаются характерные максимумы функции Кубелки-Мунка при длинах волн 210 и 310 нм. В спектре поглощения наблюдаются максимумы при 210 и 300 нм.

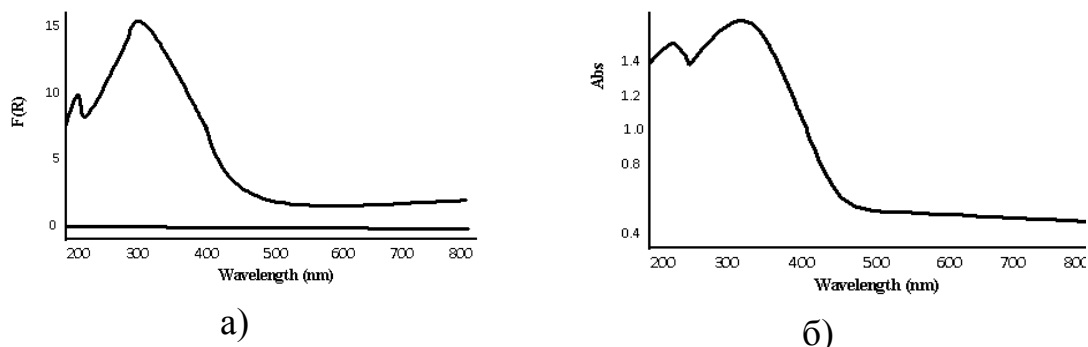


Рисунок 2 - Спектры диффузного отражения (а) и поглощения (б) стеариновой кислоты

В спектрах поглощения смеси тиосемикарбазида и стеариновой кислоты четко выражен пик при длине волны 280 нм и в спектре отражения при 290 нм (рис.3)

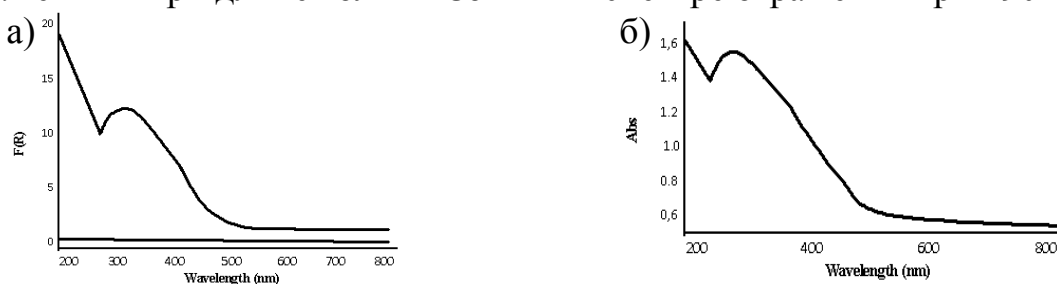


Рисунок 3 – Спектры диффузного отражения (а) и поглощения (б) смеси тиосемикарбазида и стеариновой кислоты.

Спектр поглощения смеси гидрохлорида семикарбазида и стеариновой кислоты характеризуется максимумом при длине волны 270 нм, а спектр отражения – при 290 нм (рисунок 4)

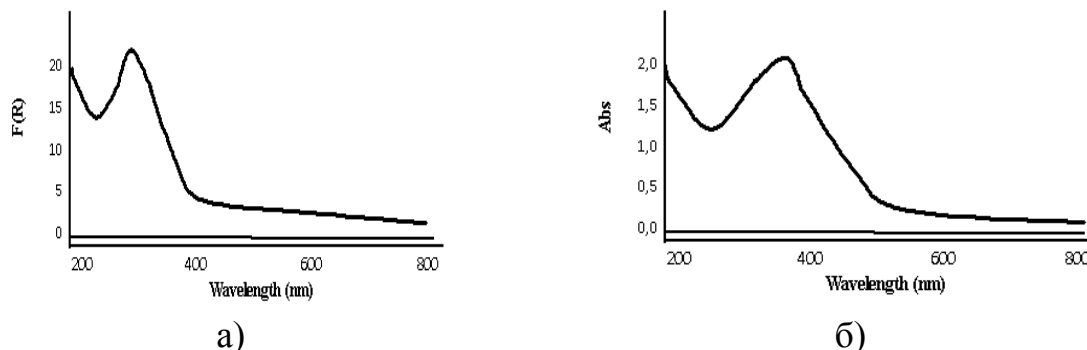


Рисунок 4 – Спектры диффузного отражения (а) и поглощения (б) смеси гидрохлорида семикарбазида и стеариновой кислоты.

Спектры экстрактов ионов серебра(I) в расплавах тиосемикарбазида и гидрохлорида семикарбазида в стеариновой кислоте отличаются от спектров исходных реагентов и характеризуются собственными параметрами. В спектре отражения соединения серебра(I) с тиосемикарбазидом наблюдаются максимум

при 530 нм, а в спектре поглощения максимум при 510 нм. В спектре отражения соединения серебра(I) с гидрохлоридом семикарбазида наблюдаются максимумы 545 нм (а), а в спектре поглощения максимум при 510 нм. Изучено влияние pH водного раствора, температуры проведения процесса, концентрации реагента в расплаве стеариновой кислоты, продолжительности контакта фаз на спектры отражения и поглощения экстрагируемого соединения серебра(I). На основе анализа всех полученных спектров найдено, что в изученных интервалах изменения указанных факторов спектральные характеристики экстрактов не изменяются, спектры отличаются только количественными характеристиками, что свидетельствует о постоянстве состава образцов.

Получены спектры диффузного отражения и спектры поглощения, в изученных экстракционных системах для различных концентраций металла.

На основе анализа спектров установлено, что значение аналитического сигнала стеариновой кислоты и амидов, как в случае отражения, так и в случае поглощения вычитается из спектров соединений металла. Наблюдается хорошая корреляция между значениями абсорбции и функцией Кубелки - Мунка с количеством металла в образцах сравнения. Сравнение величин абсорбции и функции Кубелки - Мунка показывает, что спектры отражения характеризуются более высокой чувствительностью.

Полученные результаты исследования можно использовать для разработки аналитической методики определения серебра(I) непосредственно в твердых экстрактах. Для этого изучена зависимость значения отражения и абсорбции от концентрации металла для обеих экстракционных систем. На основе полученных результатов построены градуировочные графики.

На рисунке 5 представлены градуировочные графики определения серебра(I) тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты методом твердофазной спектроскопии в режиме отражения и абсорбции. Градуировочные графики линейны в указанном интервале содержаний серебра(I).

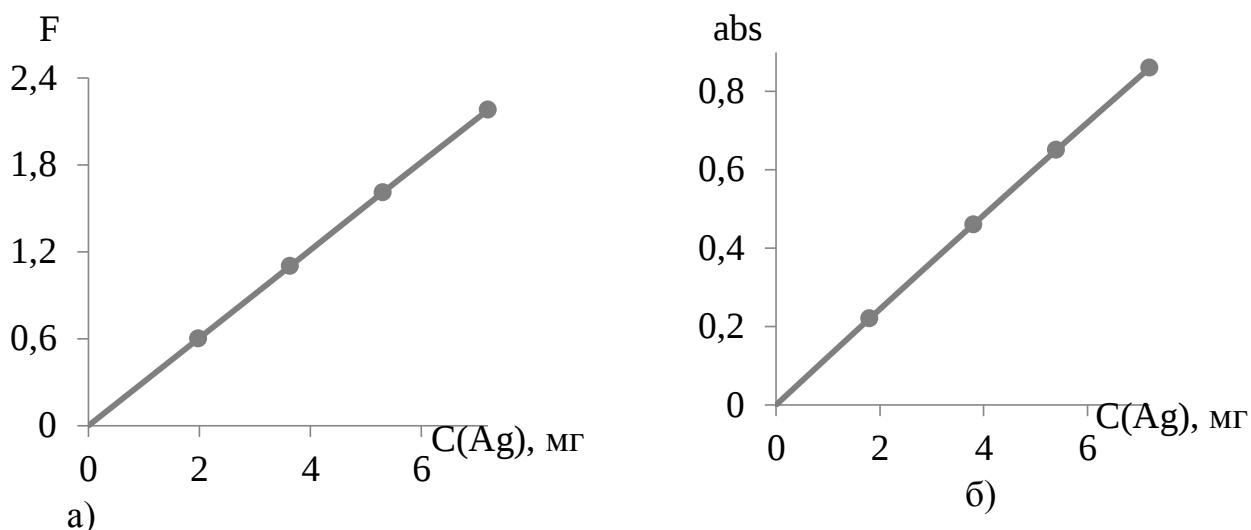


Рисунок 5. – Зависимость значений отражения (а) и абсорбции (б) от концентрации металла в системе водный раствор - тиосемикарбазид в расплаве стеариновой кислоты

Результаты статистической обработки полученных результатов определения серебра(I) непосредственно в твердых образцах приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Результаты статистической обработки аналитических определений содержаний серебра(I) в твердых образцах, (n=10, p=0,95)

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

Учитывая результаты исследований можно сделать вывод, что для получения воспроизводимых значений отражения (поглощения), коррелирующих с концентрацией металла в твердом экстракте, образцы сравнения должны отвечать ряду требований, основными из которых являются гомогенное распределение металла, гладкость, матовость поверхности образца, стабильность.

С целью изучения влияния ряда сопутствующих элементов - меди, цинка, свинца, железа - на аналитический сигнал серебра в твердых образцах была проведена экстракция в оптимальных условиях их количественного извлечения. Оптимальные условия спектроскопических измерений для каждого элемента подбирались индивидуально.

В таблице 5 приведены спектральные характеристики реагентов.

Таблица 5 - Спектральные характеристики реагентов

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

В таблице 6 приведены спектральные характеристики образцов сравнения изученных элементов и серебра в системе с тиосемикарбазидом.

Таблица 6 - Спектральные характеристики образцов сравнения серебра и сопутствующих элементов в системе с тиосемикарбазидом

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

Таблица 7 - Спектральные характеристики образцов сравнения серебра и сопутствующих элементов в системе с гидрохлоридом семикарбазида

Элемент	λ (абс.), нм	λ (отр.), нм
Серебро	510	545
Медь	708	723
Цинк	240 и 380	240 и 380
Свинец	350	360
Железо	360	360

В таблице 7 приведены спектральные характеристики образцов сравнения изученных элементов и серебра в системе с гидрохлоридом семикарбазида.

Анализ данных таблиц 6 и 7 показывает, что спектры соединений серебра(I) с тиосемикарбазидом и гидрохлоридом семикарбазида отличаются от спектров исходных реагентов, стеарата серебра и соединений меди, цинка, свинца, железа. Поэтому можно сделать выводы о том, что, с одной стороны, селективное спектроскопическое определение серебра в присутствии этих элементов возможно, а с другой, что соединения со стеариновой кислотой, с тиосемикарбазидом и семикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты являются индивидуальными соединениями, характеризующимися своими максимумами поглощения и отражения.

Изучено влияние ионов меди(II), цинка(II), свинца(II), железа(III) на степень извлечения серебра в режиме диффузного отражения.

Данные подтверждены спектрами отражения, полученными при экстракции водной фазы, содержащей серебро и сопутствующие металлы в различных соотношениях.

Были составлены и проанализированы модельные смеси, содержащие в водном растворе одновременно серебро(I) и сопутствующие элементы в соотношениях 1:1; 1:3; 1:10. В спектрах диффузного отражения твердых экстрактов, полученных после экстракции, интенсивность спектральных линий с изменением соотношения элементов в водном растворе не понижается, положение максимума отражения сохраняется.

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

В полиметаллических рудах Казахстана основными элементами являются свинец, цинк, медь, барий и другие элементы, содержание которых в десятки и сотни раз превышает содержание серебра. Это затрудняет его аналитическое определение. В связи с этим селективное определение серебра является актуальной проблемой. Рассмотрена возможность применения полученных в работе результатов по экстракции ионов серебра (I) тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты для разработки экстракционно – твердофазно - спектроскопического метода

Методика разложения. Стандартные образцы полиметаллической руды разлагали с применением царской водки.

Методика получения образцов сравнения и спектрального определения содержания ионов серебра. Экстракцию ионов серебра(I) из проб полиметаллической руды проводили при соотношении органической и водной фаз составляло 1:5, температуре 80°C, оптимальном pH селективного извлечения ионов серебра (I), время экстракции составило 3 мин. По достижении экстракционного равновесия смесь сливали в стакан. Застывший экстракт отделяли декантацией, в водной фазе после экстракции определяли равновесное значение pH.

Полученные экстракты ионов серебра(I) в расплаве смеси тиосемикарбазида и стеариновой кислоты плавил и отливал в специальные кольца с диаметром, соответствующим диаметру однодюймового порта приставки диффузного отражения DRA-CA-30I. Данная приставка с диаметром сферы 70мм изнутри покрыта спектралоном и используется для измерения образцов с толщиной более 25 мм. Максимальная толщина образца не должна превышать 45мм.

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

Результаты анализа твердых экстрактов, полученных для различных навесок полиметаллической руды приведены в табл.8.

Таблица 8 - Результаты анализа твердых экстрактов, полученных для различных навесок полиметаллической руды

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

Содержание ионов серебра(I) в водной фазе определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на атомно-абсорбционном спектрометре «КВАНТ-Z.ЭТА» с электротермическим атомизатором, а в органической фазе – методом твердофазной спектроскопии на приборе Cary 100 Scan UV - Visible Spectrophotometer.

Для проверки правильности предложенной схемы анализа и найденных условий экстракции был использован метод контроля «введено - найдено». В пробу стандартного образца полиметаллической руды, содержащего 3 мг серебра, дополнительно прибавляли точное количество металла, используя свежеприготовленный стандартный раствор серебра(I). Полученные растворы проводили через все стадии анализа по описанной выше методике. В полученных твердых экстрактах содержание ионов серебра определяли методом твердофазной спектроскопии. Проведена статистическая обработка результатов измерений (табл.9).

Таблица 9 – Результаты определения серебра (I) в образцах полиметаллической руды методом спектроскопии диффузного отражения (n=10, P=0,95)

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

Правильность метода показана путем сравнения полученных нами результатов с результатами экстракционной атомно - абсорбционной спектроскопии пламени (табл.10).

Таблица 10 - Определение содержание серебра (I) в стандартных образцах полиметаллической руды различными методами.

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

Разработанный экстракционно – твердофазно – спектроскопический метод по правильности сопоставим со сравниваемым экстракционным атомно – абсорбционно - пламенным методом. В то же время предварительное экстракционное отделение сопутствующих элементов в разработанном методе повышает точность определения и размах доверительного интервала уже (меньше), чем для сравниваемого. Кроме того, экстракция расплавами ЛОВ по сравнению с жидкостной экстракцией, которую используют в методе сравнения, обеспечивает ряд преимуществ, основными из которых является: высокие значения коэффициентов распределения, селективность, извлечение из больших объемов, исключение применения токсичных органических растворителей, отсутствие потерь экстрагентов за счет их низкой растворимости в воде, четкое разделение фаз, применение более дешевых экстрагентов. Замена стеариновой кислоты на техническую фракцию высших карбоновых кислот значительно удешевит анализ. Экстракция расплавами ЛОВ позволяет проводить определение серебра непосредственно в твердых экстрактах.

Градуировочные образцы на основе ЛОВ устойчивы в течение продолжительного времени (до нескольких лет). В методе сравнения контроль стабильности градуировочных характеристик проводят одновременно с измерением анализируемых растворов (экстрактов). Следует так же отметить, что в методе сравнения не рассматривается вопрос селективности.

Таким образом, разработана методика экстракционно-спектроскопического определения серебра в стандартных образцах полиметаллических руд непосредственно в твердых экстрактах. Метод характеризуется высокой точностью, чувствительностью. Образцы сравнения на основе легкоплавкой матрицы удовлетворяют всем требованиям образцов-излучателей: отличаются гомогенностью распределения, близостью состава с анализируемыми пробами и могут использоваться в течение нескольких лет.

ВЫВОДЫ

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

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

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

4. Методом рентгенофазового анализа на основе сопоставления штрихрентгенограмм порошков экстрагируемых соединений с штрихрентгенограммами исходных реагентов показано, что выделенные из экстрактов соединения являются индивидуальными веществами, кристаллические решетки которых характеризуются собственным набором межплоскостных расстояний и соответствующих им интенсивностей. В аналитической химии эти результаты могут служить для идентификации этих соединений.

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

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

7. Найдены оптимальные условия определения серебра(I) в твердых экстрактах легкоплавких органических веществ и их смесей методами твердофазной спектроскопии. Предложен способ приготовления образцов сравнения, который обеспечивает близость состава образца с известным содержанием вещества с составом анализируемых проб. Показано, что значение аналитического сигнала реагентов, как в случае отражения, так и в случае поглощения, вычитается из спектров соединений металла, что обеспечивает высокую точность определения. Установлена прямо пропорциональная зависимость между значениями абсорбции и функции Кубелки – Мунка и содержанием металла в составе твердых экстрактов. Правильность метода подтверждена статистической обработкой результатов анализа.

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

9. Разработана экстракционно – твердофазно – спектроскопическая методика определения серебра в стандартных образцах полиметаллических руд.

Проверка правильности методики проведена методом добавок и путем сравнения с результатами гостированной методики.

Основное содержание диссертации опубликованы в работах:

1. **Тосмаганбетова, К. С.** Экстракция серебра (I) расплавом смеси тиосемикарбазида и стеариновой кислоты / К. С. Тосмаганбетова, С. С. Досмагамбетова, А. К. Ташенов // Вестник. КарГУ, серия химическая. – 2009. – №1(53). – С. 83 – 89.
2. **Тосмаганбетова, К. С.** Экстракция серебра (I) расплавом смеси гидрохлорида семикарбазида и стеариновой кислоты / К. С. Тосмаганбетова, С. С. Досмагамбетова, А. К. Ташенов // Вестник. КарГУ, серия химическая. – 2010. – №2 (58). – С. 61 – 66.
3. **Тосмаганбетова, К. С.** Метод твердофазной спектроскопии определения серебра (I). / К. С. Тосмаганбетова, С. С. Досмагамбетова, А. К. Ташенов // Вестник КазНТУ. – 2010. – №6(82). – С.196–200.
4. **Тосмаганбетова, К. С.** Теоретические основы выбора экстрагентов серебра (I) в системах с легкоплавкими органическими веществами./ К. С. Тосмаганбетова, С. С. Досмагамбетова, А. К. Ташенов.// Вестник КазНУ, серия химическая. – 2010. – № 3 (59).– С. 357 – 363.
5. **Тосмаганбетова, К. С.** Экстракция серебра(I) серусодержащими органическими соединениями / К. С. Тосмаганбетова, С. С. Досмагамбетова, А. К. Ташенов // Валихановские чтения–15: Матер. Межд. Практ. Конф. Кокшетау. – 2011. – Т. 6. – С.119 – 123.
6. **Тосмаганбетова, К. С.** Экстракционно – твердофазно – спектроскопическое определение серебра(I) в стандартных образцах полиметаллической руды / К. С. Тосмаганбетова, С. С. Досмагамбетова, А. К. Ташенов // Валихановские чтения–15: Матер. Межд. Практ. Конф. – г. Кокшетау (Казахстан). – 2011. – Т. 6. – С.123 – 127.
7. **Тосмаганбетова, К. С.** Влияние сопутствующих элементов на экстракцию серебра тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты / К. С. Тосмаганбетова, С. С. Досмагамбетова, А. К. Ташенов // Известия Томского политехнического университета. – 2012. –Т. 320. – № 3. – С. 67 – 69.
8. **Тосмаганбетова, К. С.** Влияние сопутствующих элементов на спектроскопическое определение серебра тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты / К. С. Тосмаганбетова, С. С. Досмагамбетова, А. К. Ташенов // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С.70 – 72.
9. **Тосмаганбетова, К. С.** Определение серебра (I) в твердых экстрактах методом твердофазной спектроскопии / К. С. Тосмаганбетова, С. С. Досмагамбетова, А. К. Ташенов // Химия и химическая технология : Матер.Межд. конф. / г.Томск (Россия). – 2011.– С. 611 – 614.
10. **Тосмаганбетова, К. С.** Комплексообразование в системе серебро(I) – тиосемикарбазид – стеариновая кислота / К. С. Тосмаганбетова, С. С.

Досмагамбетова, А. К. Ташенов // Химия и химическая технология : Материалы Международной конференции . – г. Томск (Россия). – 2011. – С. 614–618.

11. **Tosmaganbetova, K. S.** Preparation protokol of control specimen for solid-phase spectroscopy / K. S. Tosmaganbetova, S. S. Dosmagambetova, A. K. Tashenov // Specialty Polymers for environment protection, oil industry, bio-, nanotechnology and medicine: Materials 4 International Workshop. - Almaty (Kazakhstan). – 2011. – P. 11.

12. **Тосмаганбетова, К. С.** Рентгенографическое исследование соединений серебра(I) с семикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты / К. С. Тосмаганбетова, С. С. Досмагамбетова, А. К. Ташенов // Химия и химическая технология : Матер. Межд. конф. / г. Караганда (Казахстан). – 2012. – С. 180 – 183.

13. **Tosmaganbetova, K. S.** Extraction of Fe^{3+} by the molten of thiosemicarbazide in stearic acid / K. S. Tosmaganbetova, S. S. Dosmagambetova, A. K. Tashenov // Theoretical and experimental chemistry : Abstracts of Vth International scientific conference / Karaganda (Kazakhstan). – 2014. – P. 61.

14. **Тосмаганбетова, К. С.** Определение состава экстрагирующихся соединений в системе водный раствор серебра(I) – расплав смеси тиосемикабазида в стеариновой кислоте / К. С. Тосмаганбетова, С. С. Досмагамбетова, А. К. Ташенов // Вестник Евразийского университета. – Астана. – 2016. – № 6. – С. 128 – 132.