

June 2019

Extraction-photometric determination of bismuth (III) with 1-(2-pyridylaze)-2-naphthol

TurabdjanoV Sadritdin

Tashkent State Technical University, Uzbekistan, tur_sad@mail.ru

Otakuzieva Vazira

Kokand branch of the Tashkent State Technical University, Uzbekistan, vazira.otakuz@mail.ru

Giyasov Anvar

Tashkent State Technical University, Uzbekistan, anvar_giyasov46@mail.ru

Rakhmatullaeva Nargiza

Tashkent State Technical University, Uzbekistan, nargiza.7173@gmail.com

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

 Part of the [Other Chemical Engineering Commons](#)

Recommended Citation

Sadritdin, TurabdjanoV; Vazira, Otakuzieva; Anvar, Giyasov; and Nargiza, Rakhmatullaeva (2019) "Extraction-photometric determination of bismuth (III) with 1-(2-pyridylaze)-2-naphthol," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2019 : No. 2 , Article 14.
Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2019/iss2/14>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact sh.erkinov@edu.uz.

EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF BISMUTH (III) WITH 1 - (2 - PYRIDYLAZE) - 2 - NAPHTHOL

Sadritdin TURABDJANOV¹ (tur_sad@mail.ru), Vazira OTAKUZIEVA² (vazira.otakuz@mail.ru), Anvar GIYASOV¹ (anvar_giyasov46@mail.ru), Nargiza RaKHMATULLAEVA¹ (nargiza.7173@gmail.com), Latofat RAKHIMOVA¹ (latofat.2011@mail.ru)
¹Tashkent State Technical University, Uzbekistan
²Kokand branch of the Tashkent State Technical University, Uzbekistan

The conditions of selective extraction of the bismuth (III) by inert organic solvents in the presence of DMFA are established. The conditions for complex formation of the bismuth (III) with the PAN directly in the organic phase are found. It is possible to increase the sensitivity of the methodology using more sensitive azoreagents that have not found the application in practice due to their low selectivity. The effect of extraneous ions on the results of the definition of the bismuth (III) with the PAN azoreagent is investigated. In the presence of large amounts of extraneous ions the determination of bismuth (III) is shown. The developed method is checked on the analysis of dust, cakes and wastewater of the Almalik mining company. The developed method is characterized by simplicity of performance, high selectivity, sensitiveness, and is recommended for analysis of ores, concentrates, production solutions, wastewater and other complex in chemical composition materials without the separation of the related elements.

Keywords: extraction, complexation, hydrate-solvate mechanism, balance shift method, selectivity.

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА (III) С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ

Садриддин Махаматдинович ТУРАБДЖАНОВ¹ (tur_sad@mail.ru), Вазира Усманиевна ОТАКУЗИЕВА² (vazira.otakuz@mail.ru), Анвар Шарипович ГИЯСОВ¹ (anvar_giyasov46@mail.ru), Наргиза Тулкуновна РАХМАТУЛЛАЕВА¹ (nargiza.7173@gmail.com), Латофат Сабиржановна РАХИМОВА¹ (latofat.2011@mail.ru)
¹Ташкентский государственный технический университет, Узбекистан
²Кокандский филиал Ташкентского государственного технического университета, Узбекистан

Исследованы и найдены условия избирательной экстракции висмута (III) инертными органическими растворителями в присутствии ДМФА. Исследованы и найдены условия комплексообразования висмута (III) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН) непосредственно в органической фазе. Имеется возможность увеличения чувствительности методики с использованием более чувствительных азореагентов, которые не нашли распространения в практике из-за их малой избирательности. Изучено влияние посторонних ионов на результаты определения висмута (III) с азореагентом ПАН. Показана возможность определения висмута (III) в присутствии больших количеств посторонних ионов. Разработанный метод проверен на анализе пылей, коков и сточных вод Алмалыкского горно-металлургического комбината. Разработанный метод отличается простотой выполнения, высокой избирательностью, чувствительностью, экспрессностью и рекомендуется для анализа руд, концентратов, производственных растворов, сточных вод и других сложных по химическому составу материалов без отделения сопутствующих элементов.

Ключевые слова: барботажный экстрактор, зоны смещения, газовые подушки, скорость жидкости, газосодержание, коэффициент, газоотводящие отверстия.

VISMUT (III)NI 1-(2-PIRIDILAZO) - 2 - NAFTOL (PAN) BILAN EKSTRAKSION - FOTOMETRIK USULDA ANIQLASH

Sadritdin Maxamatdinovich TURABDJANOV¹ (tur_sad@mail.ru), Vazira Usmanalievna OTAKUZIEVA² (vazira.otakuz@mail.ru), Anvar Sharipovich Giyasov¹ (anvar_giyasov46@mail.ru), Nargiza Tulkunovna RAXMATULLAEVA¹ (nargiza.7173@gmail.com), Latofat Sabirzhanovna RAHIMOVA¹ (latofat.2011@mail.ru)
¹Toshkent davlat texnika universiteti, O'zbekiston
²Toshkent davlat texnika universiteti Qo'qon filiali, O'zbekiston

Ilanishlar natijasida vismutni yuqori tanlovchan, sezgir va ekspress bo'lgan ekstrakcion-fotometrik usuli yaratildi. Vismutni PAN bilan ekstrakcion-fotometrik aniqlash usulini yarim metall rudalar, konsentrat, tog' jinslari, qotishmalar, oqova suv, ishlab chiqarish eritmaları va boshqa kimyoviy tarkibi murakkab bo'lgan materiallarda aniqlash mumkin. Ilanishlar natijasida vismut (III)ning inert organik erituvchilarga tanlovchan ekstraktsiyalanishi va organik fazada to'g'ridan-to'g'ri PAN bilan kompleks xosil qilish sharoiti aniqlandi. Amaliyotda tatbik etilmagan tanlovchanligi past lekin sezgirliги yuqori bo'lgan azoreagentlardan foydalanib, usulning sezgirliğini oshirish mumkin. Vismut(III)ni PAN bilan aniqlashda tashqi ionlarning ta'siri o'rganildi va ularning katta miqdorlari ishtirokida aniqlash imkoni ko'rsatildi. Yaratilgan usul Olmaliq tog'-metallurgiya kombinatining changi oqava suvarida tekshirib ko'rildi va o'zining soddaligi, yuqori tanlovchanligi, sezgirliги hamda ekspressliги bilan ustunligi aniqlandi. Yaratilgan usulni yondosh elementlardan ajratmagan xolda ruda, konsentrat, ishlab chiqarish eritmaları, oqova suv va boshqa kimyoviy tarkibi murakkab bo'lgan materiallarning tahlilida qo'llash mumkin.

Kalit so'zlar: ekstraktsiya, murakkablashtirish, gidrat - solvat mexanizmi, muvozanatni siljitish usuli, selektivlik.

Введение

Существующие фотометрические, экстракционно-фотометрические определения висмута с применением тиомочевин [1], диэтилдитиокарбомината натрия [2], дитизона [3], ксиленового оранжевого [4] и другие не отличаются большой избирательностью [5].

Так как комплексообразование висмута с органическими реагентами происходит в водной фазе, в которой сопутствующие ионы также образуют комплексные соединения и мешают определению висмута.

В последнее время для повышения селек-

тивности методов определения элементов применяют новый приём – избирательная экстракция бесцветных комплексов элементов инертными органическими растворителями с последующим добавлением к экстракту органических красителей и комплексообразовании их непосредственно в органической фазе [6, 7].

В настоящей работе обсуждается новый селективный, простой метод, основанный на избирательной экстракции йодидного комплекса висмута (III) органическими растворителями и комплексообразовании его с ПАН непосредственно в органической фазе.

Методы исследования

Исходный раствор висмута (III) концентрацией 2 мг/мл готовили из азотнокислого висмута (III) в 1 М HNO_3 . Титр раствора устанавливали амперометрически [8]. Использовали хлороформный раствор (ч.д.а.). Спектры экстрактов комплексов висмута (III) с ПАН и реагента с ПАН снимали на спектрофотометре СФ-26 ($l=1\text{см}$) оптическую плотность комплексов измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-2. рН растворов контролировали на рН – метре – 340. Концентрацию висмута в экстракте определяли фотометрическим методом реагентом – дитизином.

Комплексообразование висмута с ПАН в органической фазе. С целью нахождения условий комплексообразования висмута с ПАН в органической фазе была изучена зависимость комплексообразования от рН буферного раствора. Для этого после экстракции йодидного комплекса висмута хлороформом в оптимальных условиях и отделения водной фазы, приливали к экстракту 0,05% хлороформного раствора с рН=3–4, содержащего 0,02 М йодида натрия, и встряхивали в течение 10–15 сек. При этом в органической фазе образовывалось окрашенное комплексное соединение висмута с ПАН. Экстракт комплекса фильтровали через бумажный фильтр и фотометрировали (рис. 2).

Определение состава комплекса висмута с ПАН методом сдвига равновесия. К 5 мл хлороформного экстракта, содержащего постоянные количества висмута ($4,67 \times 10^{-5}$ М), после экстракции в оптимальных условиях, приливали по 5 мл хлороформного раствора ПАН, содержащего от $1,974 \times 10^{-5}$ М до $49,35 \times 10^{-5}$ М реагента, 2 мл буферного раствора с рН 3,5, содержащего 0,02 М йодида натрия и встряхивали 10–15 с. Образовавшиеся комплексы фотометрировали относительно раствора холостого опыта, приготовленного аналогичным путем. Построены три градуировочных графика, охватывающие пределы 5 – 60, 40 – 120, 100 – 300 мкг висмута с ПАН. Оптические плотности соответственно измеряли в кюветах с толщиной 2,1 и 0,5 см (табл. 2 и рис. 3).

Методика определения висмута в чистых растворах. В мерные цилиндры емкостью 25 мл с притертой пробкой вносят анализируемый раствор, содержащий 5–300 мкг висмута (III), добавляют 1 мл 5 М серной кислоты, 2 мл ДМФА и 1 мл 0,2 М йодида натрия, содержащего 1% аскорбиновой кислоты (для восстановления окислителей йода и объём раствора разбавляют до 10 мл водой, приливают 5 мл хлороформа и встряхивают в течение 5–10 с. Смесь переносят в делительную воронку, экстракт сливают в другую делительную воронку, к экстракту приливают 5 мл 0,05% хлороформного раствора ПАН, 2 мл формиатно-аммиачного буферного раствора с рН 3,5, содержащего 0,01 М йодида

натрия, и встряхивают 10–15 секунд. Образовавшийся окрашенный комплекс висмута с ПАН фильтруют через фильтрованную бумагу и измеряют оптическую плотность при 560 нм на фотоэлектроколориметре КФК-2 относительно раствора холостого опыта, приготовленного аналогичным путем.

Определение висмута в производственных растворах реагентом ПАН. При определении висмута в производственных растворах в цилиндр емкостью 25 мл отбирают 1–2 мл аликвотной части раствора гидроцефа Алмалыкского горно-металлургического комбината и дальнейший анализ проводят как при анализе висмута из чистых растворов (табл. 4).

Определение висмута в полиметаллических рудах и концентратах реагентом ПАН. Навеску (0,5 – 10 г) руды или концентрата помещают в коническую колбу на 250 мл, приливают 20 мл HNO_3 (пл=1,4) выпаривают до влажных солей, затем разбавляют 1 М HNO_3 до 30 – 40 мл и отфильтровывают в мерную колбу на 50 или 100 мл. Фильтрат доводят до метки 1 М HNO_3 . Из аликвотной части (0,5–3,0 мл) раствора определяют содержание висмута вышеуказанным методом (табл. 5).

Методика определения висмута в присутствии посторонних ионов такая же, что и при определении его в чистых растворах с той лишь разницей, что в определяемый раствор предварительно добавляют определённые количества посторонних ионов или соединений и в отдельных случаях, по необходимости, добавляют маскирующие агенты и однократно промывают экстракт промывочным раствором, содержащим 0,5 М серной кислоты, 0,02 М йодида натрия (содержащих 1% аскорбиновой кислоты для восстановления окислителей) и 20 об % ДМФА. В присутствии кадмия оптическую плотность экстракта окрашенного комплекса висмута измеряли через 10 мин. без фильтрования, так как при фильтровании создается условие (рН=5-6) для взаимодействия кадмия с ПАН (табл. 3).

Результаты и обсуждение

Опыты показали, что висмут (III) из сернокислых растворов в присутствии йодид-ионов и диметилформамида (ДМФА) хорошо экстрагируется хлороформом. В отсутствие ДМФА висмут (III) не экстрагируется. Исследование экстракции висмута (III) хлороформом в зависимости от концентрации H_2SO_4 , NaI и ДМФА показало, что оптимальными условиями экстракции висмута (III) являются: 0,05–3,5 М H_2SO_4 ; 0,001–0,12 М NaI, 15–50% (по объёму) ДМФА, продолжительность встряхивания фаз 5–10 с. При равных объёмах водной и органической фаз извлечение висмута (III) при однократной экстракции составляет 99,9% и не изменяется до соотношения объёмов фаз 10:1. В указан-

Таблица 1
Результаты определения молярных соотношений
Bi:H⁺, Bi:J и Bi:DMФА методом сдвига равновесия
при экстракции хлороформом:
 $C_{Bi}=7,2 \cdot 10^{-6} M$; $A_{np}=0,48$

$C_{H_2SO_4}, M$	A	$D = \frac{A}{A_{np} - A}$	$\lg D$	$-\lg C_{H_2SO_4}$
0,001	0,10	0,16	-0,580	3,00
0,003	0,20	0,71	-0,146	2,52
0,005	0,29	1,52	0,183	2,30
0,010	0,33	2,20	0,340	2,00
0,015	0,37	3,36	0,520	1,82
0,020	0,41	5,85	0,760	1,69
0,025	0,44	11,00	1,040	1,60
0,030	0,46	23,00	1,360	1,52
$C_{J^-}, M \cdot 10^4$	A	$D = \frac{A}{A_{np} - A}$	$\lg D$	$-\lg C_{J^-}$
1,50	0,03	0,064	-1,190	3,825
3,00	0,08	0,190	-0,720	3,530
4,50	0,20	0,600	-0,176	3,350
6,00	0,33	1,940	0,288	3,230
7,50	0,40	4,000	0,600	3,130
9,00	0,46	11,500	1,060	3,050
10,50	0,48	24,000	1,280	2,980
$C_{DMФА}, M$	A	$D = \frac{A}{A_{np} - A}$	$\lg D$	$-\lg C_{DMФА}$
0,162	0,10	0,25	-0,60	0,78
0,324	0,30	1,50	0,18	0,48
0,649	0,38	3,16	0,50	0,18
0,974	0,44	7,33	0,86	0,01
1,299	0,46	11,50	1,06	-0,10
1,624	0,48	24,00	1,38	-0,21

ных оптимальных условиях определён состав экстрагирующегося йодидного комплекса висмута методом сдвига равновесия [9]. Для этого изучена зависимость экстракции $7,2 \cdot 10^{-6} M$ висмута от концентрации: 1 – серной кислоты (0,001-0,05M) при постоянной концентрации ДМФА (20 об %) и йодида натрия (0,01 M); 2 – йодид – ионов (от $0,150 \cdot 10^{-4}$ до $10,50 \cdot 10^{-4} M$) при постоянной концентрации серной кислоты (0,5 M) и ДМФА (20 %); 3 – ДМФА (от 0,162 до 1,624 M) при постоянной концентрации H_2SO_4 (0,5 M); 4 йодида натрия /0,01) (табл. 1 и рис. 1).

Полученные данные в таблице 1 и на рисунке 1 показывают, что в билогарифмических координатах

$\lg D_{Bi} - \lg C_{H^+}$, $\lg D_{Bi} - \lg C_{J^-}$ и $\lg D_{Bi} - \lg C_{DMФА}$ (где, D – коэффициент распределения, C – равновесная концентрация) наблюдается прямолинейная зависимость с тангенсами угла наклона прямых равными соответственно 1, 4 и 2. Следовательно, висмут извлекается хлороформом в виде $HBiJ_4$. Сольватное число $HBiJ_4$ в экстракте равно 2.

Для полного выявления механизма экстракции изучено число гидратированных молекул воды в экстракте висмута. Для этого к 5 мг висмута (III) приливали 10 мл смеси содержащей 1 M H_2SO_4 , 0,01 M NaI 20 об% ДМФА, 10 мл хлороформа и встряхивали 5–10 секунд. Аналогичным образом готовили холостой раствор, не содержащий висмута (III). После полного расслоения экстракты переносили в сухие цилиндры с притёртыми пробками. Определение воды проводилось методом Фишера [10] биамперометрическим титрованием. Для этого к 1 мл испытуемого экстракта, взятого дозатором, приливали реактив Фишера из микробюретки, титр которого определяли заранее по навеске воды. Под действием реактива Фишера стрелка гальванометра смещалась в сторону увеличения тока

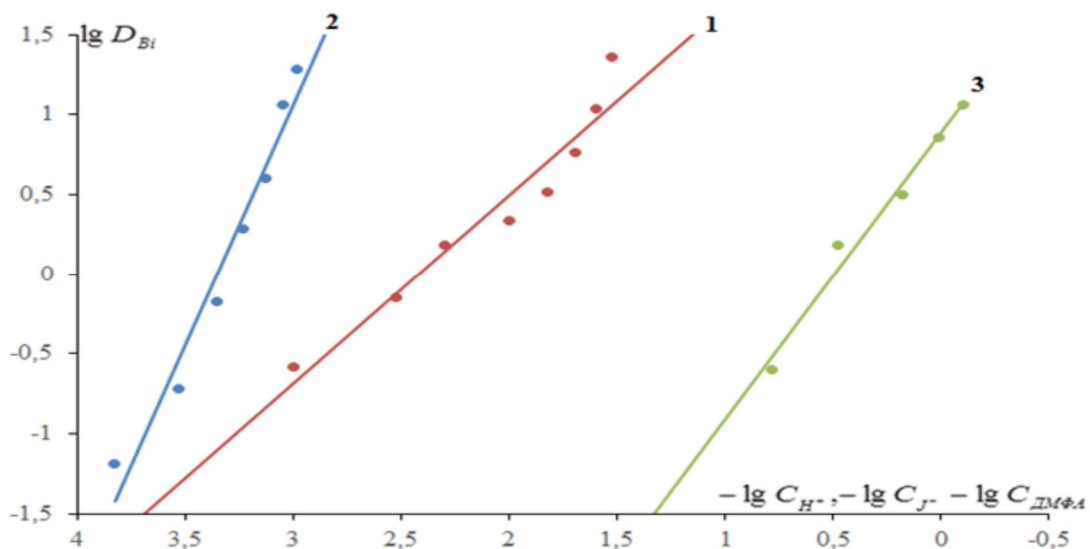


Рис. 1. Определение молярных соотношений Bi:H⁺ (1), Bi:J (2), Bi:DMФА (3) методом сдвига равновесия: $V_0 = V_0 = 10 \text{ мл}$; $l = 1 \text{ см}$.

Таблица 2

Результаты определения состава комплекса висмута с ПАН методом сдвига равновесия при экстракции хлороформом: $C_{Bi} = 4,67 \times 10^{-5} M$, $A_{np} = 0,59$

$C_{ПАН} \times 10^5$	A	$D = \frac{A}{A_{np} - A}$	$\lg D$	$[КОММ] = C_{Bi} \cdot \frac{A}{A_{np}} \times 10^5$	$[ПАН]_{расв} = C_{ПАН} - [КОММ] \times 10^5$	$-\lg [ПАН]_{расв}$
1,974	0,16	0,370	-0,429	1,266	0,708	5,149
2,960	0,21	0,550	-0,260	1,660	1,300	4,890
3,947	0,26	0,787	-0,100	2,058	1,899	4,724
5,920	0,33	1,270	0,100	2,610	3,310	4,480
7,894	0,40	2,100	0,323	3,166	4,728	4,325
11,840	0,46	3,540	0,546	3,640	8,200	0,087
15,790	0,49	4,900	0,690	3,880	11,910	3,930
19,740	0,51	6,380	0,800	4,040	15,700	3,800
29,610	0,56	18,660	1,270	4,430	25,180	3,600

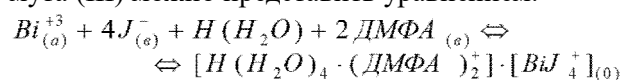
и устанавливалась постоянной в конце титрования. Зная титр реактива Фишера ($T=0,018$ г/мл), определяли содержание воды по формуле: $q_{H_2O} = T \cdot V$, где V – объём реактива Фишера, пошедшего на титрование гидратированной воды ($V=0,094$) количество гидратированной воды при экстракции хлороформом:

$$q_{H_2O} = 0,0018 \cdot 0,094 = 0,0001705 \text{ г/мл} = 0,1705 \text{ г/л}$$

Учитывая, что на титрование взятого 5 мг висмута и объём хлороформа 10 мл, рассчитываем число гидратированной воды:

$$n_{H_2O} = \frac{q_{H_2O}}{M_{H_2O}} : \frac{q_{Bi}}{A_{Bi}} = \frac{0,1705}{18} : \frac{0,5}{208,9} = \frac{35,6175}{9} = 3,9575 \approx 4$$

Следовательно, при экстракции висмута (III) хлороформом гидратируется 4 молекулы воды. Учитывая это, механизм экстракции висмута (III) можно представить уравнением:



Таким образом установлено, что йодидный комплекс висмута (III) в присутствии ДМФА экстрагируется хлороформом по гидратно-сольватному механизму [11].

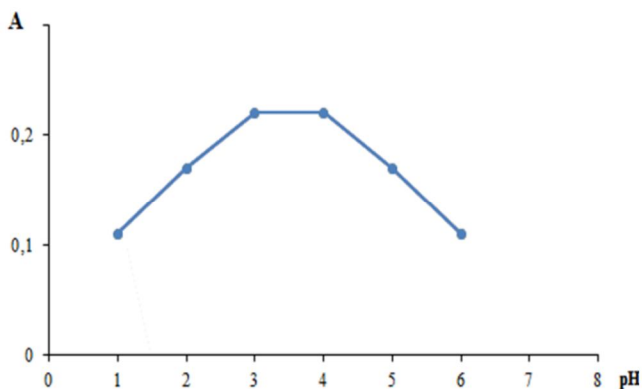


Рис. 2. Зависимость комплексообразования висмута с ПАН от pH буферного раствора: $V_6 = V_0 = 10$ мл; $l = 1$ см; $C_{Bi} = 1,28 \times 10^{-5}$ мл.

Как видно из рис. 2 оптимальным условием комплексообразования висмута с ПАН является интервал pH раствора от 3 до 4. Для полноты комплексообразования висмута с ПАН необходим 7 кратный мольный избыток реагента (табл. 2). Экстракт комплекса висмута с ПАН устойчив более трех суток. Максимум светопоглощения комплекса висмута (III) с ПАН находится при 560 нм, а реагента – при 470 нм. Молярный коэффициент погашения комплекса висмута с ПАН при 560 нм. Равен 12500.

Комплекс висмута с ПАН подчиняется закону Бера в широком интервале 5-300 мкг висмута в 10 мл экстракта. Воспроизводимость определений находится в пределах 2-5 %.

По полученным данным производили расчет (табл. 2) и строили график зависимости (рис. 3). Тангенс угла наклона прямой на графике показывает, что висмут (III) с ПАН реагирует в молярном отношении 1:1.

Учитывая механизм экстракции йодидного комплекса висмута и состава комплексного соединения с ПАН, реакцию комплексообразования висмута с ПАН в органической фазе можно представить следующей схемой:

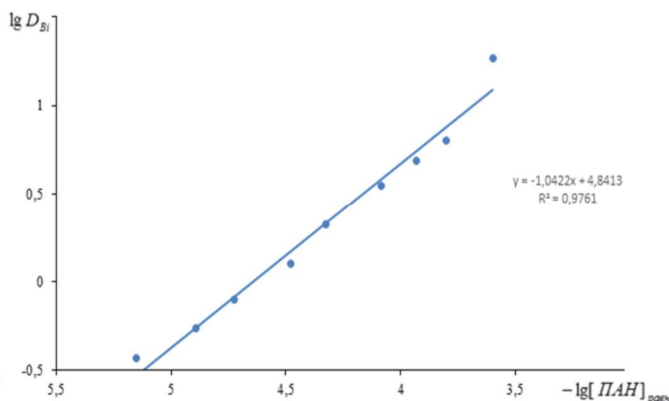
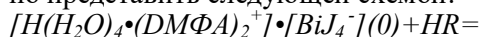


Рис. 3. Определение состава комплекса висмута с ПАН методом сдвига равновесия: $C_{Bi} = 7,2 \times 10^{-5} M$; $V_6 = V_0 = 10$ мл; $l = 1$ см.

Таблица 3

Результаты определения висмута с ПАН в присутствии посторонних ионов.
 (Взято 40 мкг висмута)

	M/Bi	M	M/Bi	M	M/Bi	M	M/Bi
Ag(I)	500	Sn(II)	10000	Au(III)	500	WVI	150
Tl(I)	20	Pd(II)	250	Ga(III)	4000	WVI	1000 ²
Tl(I)	1000 ⁴	Mn(II)	20000	Ga(III)	500	UVI	2500
Zn(II)	20000	Cd(II)	20	La(III)	10000	TeVI	1000 ⁶
Pb(II)	4000	Cd(II)	5000 ³	Rh(III)	500	OsVIII	100
Ca(II)	2000	Hg(II)	5000 ³	Zr(IV)	3000	Cl ⁻	3000
Ba(II)	3000	Al(III)	3000	Ti(IV)	5000	Br ⁻	3000
Cu(II)	200	Cr(III)	10000	Th(IV)	5000	NO ₃ ⁻	10000
Cu(II)	500	Sb(III)	250	Sn(IV)	10000	CH ₃ COO ⁻	2000
Ni(II)	10000	Sb(III)	2500 ²	Se(IV)	500 ⁵	C ₂ O ₄ ⁻²	5000
Fe(II)	20000	Jn(III)	8000	Pt(IV)	150 ¹	NaF	
Be(II)	2000	Аскорби-	He	V(V)	2500 ⁵	Тиомоче-	
Mg(II)	10000	новая	мешает	Mo(V)	50000	вина	
Co(II)	10000	кислота					



Для выявления строения комплекса висмута с ПАН определяли заряд комплекса висмута с ПАН. Для этого хлороформный экстракт висмута с ПАН пропускали через катионит КУ-2 [12]. В начале катионит КУ-2 обрабатывали 10% соляной кислотой, остаток кислоты смывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, промывали ацетоном и через катионит КУ-2 пропускали хлороформный экстракт комплекса висмута с ПАН.

Через катионит прошёл хлороформ, а окрашенный комплекс поглотился. Отсюда можно сделать заключение, что комплекс висмута с ПАН имеет положительный заряд. Для идентификации строения комплексного соединения висмута с ПАН выделено комплексное соединение висмута с ПАН в оптимальных условиях комплексообразования в органической фазе и сняты их ИК – спектры на спектрофотометре UR-20 методом прессования таблеток с бромидом калия (рис. 4).

Сравнение ИК спектров ПАН со спектром комплекса висмута с ПАН показывает, что ос-

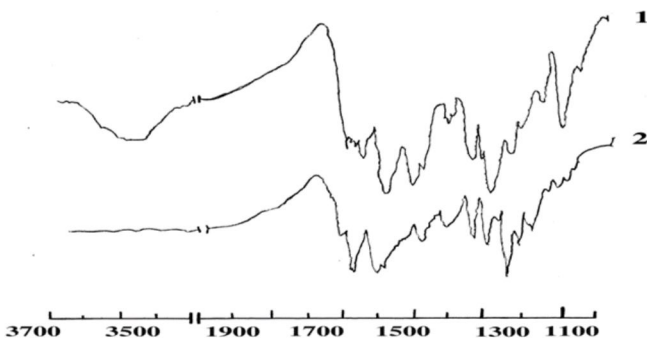


Рис. 4. ИК-спектры с ПАН (1) и комплекса висмута с ПАН (2).

новные изменения полос в спектрах комплексов происходит в области деформационных (1100 – 1250 см⁻¹) и валентных колебаний фенольного гидроксила (3400 – 3600 см⁻¹), валентных колебаний =C=N=N – связей (1500-1620 см⁻¹). В ИК- спектре комплекса висмута с ПАН в полосе деформационных колебаний гидроксильной группы 1160 см⁻¹ появляется дуплет в области 1150 и 1165 см⁻¹ и новая полоса в области 1180 см⁻¹.

В области валентных колебаний =C=N=N – связей уменьшается интенсивность полосы 1590 см⁻¹, исчезает полоса 1570 см⁻¹ и увеличивается интенсивность полосы 1610 см⁻¹. Выше указанные изменения в спектрах комплекса показывают образование связи висмута с ПАН по гидроксильной группе, по неподлинной паре электронов атома азота пиридинового ядра и азота [13, 14].

Основываясь на данных состава образующихся комплексных соединений висмута с ПАН, заряда комплекс и ИК спектров, строение комплекса, по видимому, можно представить в следующем виде:

В промышленных образцах и минеральном сырье висмут встречается в смесях со мно-

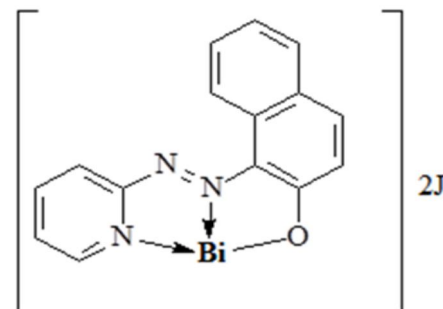


Рис. 5. Строение комплекса висмута с ПАН.

Таблица 4
 Результаты определения висмута с ПАН в производственных растворах (n=4; P=0,95)

Содержание висмута в производственных растворах, мг/л	$(\bar{x} \pm \Delta\bar{x}), \text{мг/л}$	Sr · 10 ²	$\pm \frac{\Delta\bar{x}}{\bar{x}} \cdot 100$
0,12	0,13±0,005	2,417	±3,84
0,17	0,17±0,007	2,588	±4,12
0,27	0,26±0,010	2,417	±3,85
0,32	0,30±0,010	2,095	±3,33
0,38	0,40±0,010	1,571	±2,50
0,50	0,47±0,015	2,006	±3,191

Таблица 5
 Результаты определения висмута в полиметаллических рудах и концентратах реагентом ПАН (n=4; P=0,95)

Наименование и № образца	Содержание Вi по паспорту m · 10 ² , %	$(\bar{x} \pm \Delta\bar{x}) \cdot 10^2, \%$	Sr · 10 ²	$\pm \frac{\Delta\bar{x}}{\bar{x}} \cdot 100$
Руда: 616-74 617-74	57,00 1,00	56,65±2,06 19,11±0,68	2,29 2,25	±3,63 ±3,55
Концентрат: 388-75 385-75 392-75	8,00 5,30 2,00	8,13±0,33 5,22±0,23 2,26±0,13	2,58 2,87 3,61	±4,05 ±4,40 ±5,75

гими элементами. Для выявления возможности определения висмута с ПАН из сложных по химическому составу образцов было изучено влияние посторонних ионов. В условиях экстракции висмута частично экстрагируется ртуть, кадмий, медь, палладий и сурьма. Но в условиях комплексообразования висмута с ПАН эти ионы не образуют комплексы с ПАН и не мешают определению висмута в присутствии посторонних ионов реагентом ПАН, при этом ошибка определений не превышает 2–5% (табл. 3).

Для выяснения возможности определения висмута в различных объектах, нами осуществлен анализ производственных растворов, сплавов на никелевой основе, полиметаллических руд и концентратов Алмалыкского горно-металлургического комбината без отделения сопутствующих элементов непосредственно в органической фазе. Содержание висмута определяют из калибровочного графика (табл. 4).

Из аликвотной части (0,5–3,0 мл) раствора определяют содержание висмута вышеуказанным методом (табл. 5).

Заключение

Таким образом, проведенное исследование позволяет заключить, что гетероциклические азосоединения на основе пиридина являются весьма ценными аналитическими реагентами для определения висмута. Этому способствуют высокая чувствительность реагентов, контрастность изменения окраски при комплексообразо-

вании, устойчивость образующиеся комплексов.

Малая избирательность определений металлоионов с применением азосоединений, также как и при применении других органических реагентов, при комплексообразовании в водной фазе является основным недостатком существующих методов.

В наших исследованиях большое внимание уделено способам повышения избирательности и чувствительности фотометрических определений, так как эти аналитические характеристики играют важную роль в практике аналитической химии.

Нами исследованы условия избирательной экстракции йодидного комплекса висмута в присутствии ДМФА инертными органическими растворителями и условия комплексообразования с ПАН после его добавления непосредственно в органическую фазу.

Исследования показали, что висмут (III) из сильнокислой среды в присутствии йодид-ионов и ДМФА избирательно экстрагируется хлороформом. При 5–10 секундном встряхивания фаз, висмут(III) извлекается на 99,9%. В этих оптимальных условиях совместно с висмутом (III) частично экстрагируются ионы ртути, кадмия, меди, палладия и сурьмы. Однако, в условиях комплексообразования висмута с ПАН эти ионы не образуют комплексы с ПАН и не мешают определению висмута.

Изучение состава экстрагирующегося йодидного комплекса висмута (III) в экстракте по-

казало, что йодидный комплекс висмута (III) экстрагируется по гидратно-сольватному механизму. Хлороформный экстракт комплекса висмута с ПАН устойчив в течении длительного времени и подчиняется закону Бера в широком интервале концентраций. В водных растворах интервал подчинения закону Бера намного ниже, чем в органической фазе. Метод ценен еще и тем, что после извлечения висмута в органической фазе появляется возможность образования комплексов с более чувствительными азореогентами, которые из-за низкой избирательности не получили широкого распространения.

Разработанный метод экстракционно-фотометрического определения висмута с ПАН проверен на анализе производственных растворов, полиметаллических руд и концентратов Алмалыкского горно-металлургического комбината без отделения сопутствующих элементов

непосредственно в органической фазе.

Полученные данные показывают надёжность и точность методики определения.

В результате исследования разработан новый высокоизбирательный, чувствительный и экспрессный метод определения висмута азореагентом ПАН.

Показана возможность распространения разработанного метода на более чувствительные реагенты. Исследованы условия избирательной экстракции висмута хлороформом.

Установлено, что висмут экстрагируется быстро из сильноокислой среды в присутствии йодид – ионов и ДМФА хлороформом по гидратно – сольватному механизму. Найдены условия комплексообразования висмута с ПАН в органической фазе. Изучено влияние посторонних ионов на результаты определения висмута с ПАН.

REFERENCES

1. Dashdendev B. *Analiticheskiye a spekty ispol'zovaniya fotometricheskikh I tsvetometricheskikh kharakteristik kompleksov redkozemel'nykh elementov s piridinovymi azosoyedineniyami. Diss PhD* [Analytical aspects of the use of photometric and colorimetric characteristics of complexes of rare earth elements with pyridine azo compounds. Diss PhD]. Moscow, 2000. 147 p.
2. Kedelbaev B.Sh, Turabdjhanov S.M and co-authors Continuous hydrogenation of benzene on promoted skeletal nickel catalysts. *News of the, geology and technical sciences*. 2018, vol. 3., no. 429, pp. 84-87.
3. Turabdjanov S.M., Giyasov Sh.A., Raximova L.S., Beknazarova I.K. Sovremennyy ekoanaliticheskiy ekstrakcionno-spektrofotometricheskij metod opredeleniya medi s 1-(2-piridilazo)-2-naftalom (PAN). [Modern ecological analysis-spectrophotometric method for determining copper with 1-(2-piridilazo)-2-naphthale (PAN)]. *Journal of Chemical technology*. 2018, vol. 11, pp.523-530
4. Toshmamatov KH. *Primeneniye nekotorykh azosoyedineniy dlya izbiratel'nogo ekstraktsionno-fotometricheskogo opredeleniya talliya (III), indiyatolova (IV). Diss. kand. him. nauk.* [The use of some azo compounds for the selective extraction-photometric determination of thallium (III), indium and tin (IV) Diss PhD]. Tashkent, 1978. 106 p.
5. Medvedev N.S., Saprykin A.I., Petrova N.I., Volzhenin A.V., Irisov D.S. Atomic absorption determination of gold and palladium in rocks and ores using two-stage probe atomization. *Journal of Analytical Chemistry*, 2017, vol. 27, no. 2, pp. 129-136.
6. Giyasov A.SH., Kushnazarov P.I. *Prostoye i ekspressnoye ekstraktsionno-spektrofotometricheskoye opredeleniye vol'frama s pomoshch'yu rodanid-ionov.* [Simple and express extraction-spectrophotometric determination of tungsten using rodanide ions.] Herald of National Research Technologist Un-T-Kazan, 2016, vol. 19, no. 13, pp. 47-50.
7. Rakhmatullayev K., Zakirov B.G. Izbiratel'noye ekstraktsionno-fotometricheskoye opredeleniye olova (IV) 1-(2-piridilazo) -2-naftolom [Selective extraction-photometric determination of tin (IV) of 1-(2-pyridylazo) -2-naphthol]. *Journal of analytical Chemistry*, 1980, vol. 35, no. 2, pp. 282-288.
8. Songina O.A. *Amperometricheskoye titrovaniye.* [Amperometric titration]. Moscow, Chimiya Publ., 1967. 287 p.
9. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. *Prakticheskoye rukovodstvo pofotokolorimetricheskimi spektrofotometricheskimi metodam analiza.* [A practical guide to photocalorimetric and spectrophotometric methods of analysis]. Leningrad, Chimiya Publ., 1986. 432 p.
10. Denesh I. Purification of solvents. Titration in non-aqueous media. *Ochistka rastvoriteley. Titrovaniye v nevodnykh sredakh.* Moscow, MIR Publ., 1971. p.131.
11. Zolotov YU.A., Iofa B.Z., Chuchalin L.K. *Ekstraktsiya galogenidnykh kompleksov metallov.* [Extraction of metal halide complexes]. Moscow, Nauka, 1973. 378 p.
12. Samuelson O. *Ion Exchange Separations in Analytical Chemistry.* Wiley, Almqvist & Wiksell, 1963. (Russ. ed.: Samuel'son O.V. Ionnoobmennoye razdeleniye v analiticheskoy khimii. Moscow, Chemistry Publ., 1966, 416 p.).
13. Nakanishi K. Infrared absorption spectroscopy. San Francisco, Holden-Day, Inc., Tokyo, Namkodo Company Lim., 1962 (Russ. ed: Nakanishi K. Infekrasnyye spektry i stroeniye organicheskikh soyedineniy. Moscow, Mir, 1965. 216 p.).
14. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* New-York, Published by Wiley, 1963. (Russ. ed.: Nakamoto K. Infekrasnyye spektry neorganicheskikh i koordinatsionnykh soyedineniy. Moscow, Mir, 1966. 411 p.).