

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВОЛЬФРАМА(VI) С ПРОИЗВОДНЫМИ О-ГИДРОКСИТИОФЕНОЛА И АМИНОФЕНОЛАМИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ К АНАЛИЗУ СТАЛИ

А.З. Залов¹, К.А. Кулиев¹, Г.М. Талыбов², Ул.Б. Абаскулиева¹, П.Ф. Гусейнова³

¹Азербайджанский Государственный Педагогический Университет, ул. У. Гаджибекова, 68, Баку, Азербайджан, AZ 1000

E-mail: zalov1966@mail.ru, kerim.kuliev.69@mail.ru, lemansadiqova@yahoo.com

²Азербайджанский Технический Университет, пр. Г. Джавида, 25, Баку, Азербайджан, AZ 1073

E-mail: gtalibov61@gmail.com

³Гянджинский государственный университет, пр. Г. Алиева, 429, Гянджа, Азербайджан, AZ 2000

E-mail: huseyn.peri1969@mail.ru

Экстракционно-фотометрическим методом изучены взаимодействия вольфрама(VI) с галогенпроизводными о-гидрокситиофенола (ГГТФ): {2-гидрокси-5-хлортиофенол (ГХТФ), 2-гидрокси-5-бромтиофенол (ГБТФ) и 2-гидрокси-5-иодтиофенол (ГИТФ)} в присутствии аминокфенолов (АФ): 2 (N, N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ₁) и 2(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ₂), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-иодфенол (АФ₃). ГГТФ (ГХТР, ГБТР, ГИТФ) являются слабыми кислотами, в зависимости от pH среды могут находиться в молекулярной и анионной формах. В кислой среде ГГТФ проявляют восстановительные свойства. При комплексообразовании с ГГТФ W(VI) восстанавливается до W(V) самим реагентом. Этот факт был подтвержден данными ЭПР-спектрометрии.

Заряд однороднолигандных комплексов был установлен методом электромиграции ионов. Окрашенные комплексы W(V) – ГГТФ являются анионами. Для нейтрализации заряда анионного комплекса в качестве гидрофобного амина использовали аминокфенолы, которые превращаются в ион аминокфена в кислой среде. При введении в систему АФ наблюдается переход анионных комплексов в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК). При однократной экстракции хлороформом извлекается 96,2–98,8% вольфрама (V) в виде РЛК. Оптимальный интервал кислотности, при котором оптическая плотность максимальна и постоянна, находится при $pH_{оп.}$ 3,7-5,5 ($pH_{об.}$ 1,8-7,1). Максимальная оптическая плотность достигается в течение 8-10 мин. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании вольфрама с ГГТФ и АФ заметен при 465–490 нм. Молярные коэффициенты поглощения или коэффициент экстинкции комплексов W(V) с ГГТФ и АФ при $\lambda_{макс}$ вычислены методом насыщения (по спектрам поглощения) и составляют $\varepsilon = (2,1-2,8) \cdot 10^4$.

Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является $(2,2-2,8) \cdot 10^{-3}$ моль/л концентрация ГГТФ и $(2,0-2,5) \cdot 10^{-3}$ моль/л – АФ.

Увеличение водной фазы в 24 раз по отношению к органической, не оказывает сильного влияния на полноту извлечения. Экстракты РЛК W(V) подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0,04–3,8 мкг/мл. В составе РЛК на 1 моль вольфрама приходится по 2 моль ГГТФ и АФ. Произведенные расчеты показали, что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma=0,90-1,13$).

Результаты исследований образования и экстракции РЛК вольфрама (V) с ГГТФ и АФ, физико-химические и аналитические характеристики этих соединений послужили основой для разработки новых методик экстракционно-фотометрического определения вольфрама в стали.

Ключевые слова: вольфрам, о-гидрокситиофенол, аминокфенол

MIXED LIGAND COMPLEXES OF TUNGSTEN (VI) COMPLEXES
WITH O-HYDROXYTHIOPHENOL DERIVATIVES AND AMINOPHENOLS
AND THEIR APPLICATION TO STEEL ANALYSIS

A.Z. Zalov¹, K.A. Kuliev¹, G.M. Talybov², U.B. Abaskulieva¹, P.F. Huseynova³

¹Azerbaijan State Pedagogical University, st. U. Gadzhibekov, 68, Baku, Azerbaijan, AZ 1000

E-mail: zalov1966@mail.ru, kerim.kuliev.69@mail.ru, lemansadiqova@yahoo.com

²Azerbaijan Technical University, 25 G. Javid Ave., Baku, Azerbaijan, AZ 1073

E-mail: gtablibov61@gmail.com

³Ganja State University, 429 H. Aliyev Ave., Ganja, Azerbaijan, AZ 2000

E-mail: huseyn.peri1969@mail.ru

The interactions of tungsten (VI) with halogenderivatives of o-hydroxythiophenol (HHTP), {2-hydroxy-5-chlorothiophenol (HCTP), 2-hydroxy-5-bromothiophenol (HBTP) and 2-hydroxy-5-iodo-thiophenol (HITP)} in the presence of aminophenols (AP): 2 (N, N-dimethylamino-methyl)-4-chlorophenol (AP₁) and 2(N,N-dimethylaminomethyl)-4-bromophenol (AP₂), 2-(N,N-dimethylaminomethyl)-4-iodophenol (AP₃). o-HTP (HCTP, HBTR, HITP) are weak acids, depending on the pH of the medium, they can be in molecular and anionic forms. In an acidic environment, HHTP exhibits restorative properties. Upon complexation with HHTP, W(VI) is reduced to W(V) by the reagent. This fact was confirmed by EPR spectrometry data.

The charge of homogeneous ligand complexes was established by the method of electromigration of ions. Colored complexes W(V)-HHTP are anions. To neutralize the charge of the anionic complex, an aminophenol was used as a hydrophobic amine, which is converted into an aminophenol ion in an acidic medium. When AP was introduced into the system, the transition of anionic complexes to the organic phase in the form of a mixed ligand complex (MLC) is observed. With a single extraction with chloroform, 96.2-98.8% of tungsten(V) is extracted in the form of MLC. In the optimal range of acidity, the optical density is maximum and constant, is at $pH_{op.}$ 3.7-5.5 ($pH_{ed.}$ 1.8-7.1). The maximum optical density is reached within 8-10 minutes. The maximum analytical signal during the complex formation of tungsten with o-HTP and AP is noticeable at 465-490 nm. Molar absorption coefficients or extinction coefficients of complexes W(V) with HHTP and AP at λ_{max} were calculated by the saturation method (according to absorption spectra) and are $\varepsilon = (2.1-2.8) \cdot 10^4$.

The optimal condition for the formation and extraction of these compounds is $(2.2-2.8) \cdot 10^{-3}$ mol/l concentration of HHTP and $(2.0-2.5) \cdot 10^{-3}$ mol/l - AP.

An increase in the aqueous phase by 24 times relative to the organic one does not have a strong effect on the completeness of the extraction. Extracts of MLC of W(V) obey the basic law of light absorbtion at concentrations of 0.04-3.8 μ g/ml. In the composition of MLC, 1 mol of tungsten contains 2 mol of HHTP and AP. The performed calculations showed that the MLC in the organic phase do not polymerize and are in the monomeric form ($\gamma = 0.90-1.13$).

The results of studies of the formation and extraction of tungsten(V) MLC with HHTP and AP, the physicochemical and analytical characteristics of these compounds served as the basis for the development of new methods for the extraction-photometric determination of tungsten in steel.

Key words: tungsten, o-hydroxythiophenol, aminophenol

Для цитирования:

Залов А.З., Кулиев К.А., Талыбов Г.М., Абаскулиева У.Б., Гусейнова П.Ф. Разнолигандные комплексы вольфрама(VI) с производными о-гидрокситиофенола и аминафенолами и их применение к анализу стали. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2023. Т. LXVII. № 1. С. 49-56. DOI: 10.6060/RCJ.2023671.7.

For citation:

Zalov A.Z., Kuliev K.A., Talybov G.M., Abaskulieva U.B., Huseynova P.F. Mixed ligand complexes of tungsten (VI) complexes with o-hydroxythiophenol derivatives and aminophenols and their application to steel analysis. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 1. P. 49-56. DOI: 10.6060/RCJ.2023671.7.

ВВЕДЕНИЕ

Спектрофотометрические методы [1–3] относятся к числу наиболее точных инструментальных методов анализа для определения элементов в следовых количествах. Эти методы отличаются универсальностью, чувствительностью и точностью. В этих методах может быть охвачен очень широкий диапазон концентраций для анализа следовых количеств элементов. Существуют различные спектрофотометрические методы, которые страдают от низкой чувствительности, неселективности и сложности методик определения вольфрама в следовых количествах с использованием тиоцианата, ванадофосфорной кислоты в качестве лигандов [4].

Многие органические реагенты использовались в качестве аналитических реагентов для спектрофотометрического определения вольфрама, но большинство из них не подходят для рутинного анализа ионов металлов из-за одного или нескольких из перечисленных выше недостатков [1–4]. Это помогло найти новые лучшие методы, и, соответственно, мы синтезировали по известной методике [5] несколько очень эффективных реагентов – галогенпроизводные *o*-гидрокситиофенола (ГТТФ), {2-гидрокси-5-хлортиофенол (ГХТФ), 2-гидрокси-5-бромтиофенол (ГБТФ) и 2-гидрокси-5-йодтиофенол (ГИТФ)} использовались в качестве комплексообразователя для вольфрама (VI) при спектрофотометрическом определении ионов металлов для удовлетворения вышеуказанных требований.

В настоящей статье мы сообщаем о результатах экстракционно-спектрофотометрических экспериментов на 9 различных системах, каждая из которых содержит W(VI), ГТТФ и аминоксенолы (АФ). Из аминоксенолов использовали 2 (N, N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ₁) и 2(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ₂), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-йодфенол (АФ₃). Мы предлагаем новые методики определения вольфрама в стали.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и растворы. Исходный раствор W(VI) готовили растворением в воде точной навески Na₂WO₄·2H₂O «х.ч.». Стандартизацию полученного раствора вольфрама устанавливали гравиметрически – осаждением H₂WO₄ и взвешиванием WO₃ [6]. Раствор содержал 0,1 мг/мл вольфрама.

В работе использовали 0,01 М растворы ГТТФ и АФ в хлороформе. Чистоту использован-

ных органических реагентов проверяли по температурам плавления. АФ использовали в свежеперегнанном виде. В качестве экстрагента применен очищенный хлороформ.

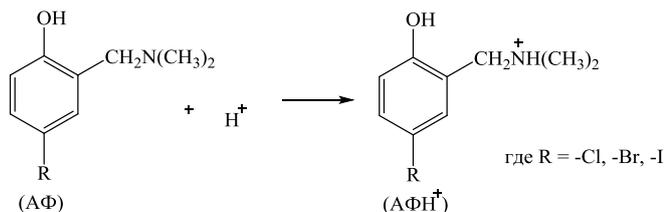
Ионную силу растворов, равную $\mu = 0,1$, поддерживали постоянной при введении рассчитанного количества KCl. Для создания необходимой кислотности растворов применяли 0,1М раствор HCl. Все использованные реагенты имели квалификацию ч. д. а. или х. ч.

Аппаратура. Оптическую плотность органической фазы измеряли на КФК-2 и СФ-26. Значение pH водной фазы контролировали при помощи прибора И-120,2 со стеклянным электродом. ИК-спектры снимали на спектрофотометре фирмы “Bruker”. Для растворения образцов использовали муфельную печь.

Методика. В градуированные пробирки с притертыми пробками вводили 0,1–0,8 мл, с интервалом 0,1 мл исходного раствора вольфрама, 1,0 – 2,0 мл 0,01М раствора ГТТФ и 2,0 – 3,0 мл 0,01М АФ. Необходимое значение pH устанавливали добавлением 0,1М раствора HCl. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а водной фазы – до 20 мл дистиллированной водой. Спустя 5 мин органический слой отделяли от водной и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 490 нм.

Исследования степени окисления вольфрама. В кислой среде ГТТФ проявляют восстановительные свойства [6–9]. Следовательно, при комплексообразовании с ГТТФ вольфрам (VI) восстанавливается до вольфрама (V) самим реагентом. Этот факт был подтвержден данными ЭПР-спектроскопии [7–9].

Определение знака заряда комплекса. При взаимодействии вольфрама(V) с ГТТФ образуются окрашенные комплексы, нерастворимые в неполярных органических растворителях. Заряд однолигандных комплексов (ОЛК) был установлен методом электромиграции ионов. При изучении электромиграции ОЛК в U-образной трубке с двумя кранами, наблюдалось движение окрашенных в голубовато-зеленный цвет ионов к положительному полюсу, на основании чего был сделан вывод о том, что окрашенные комплексы W(V) – ГТТФ являются анионами. Для нейтрализации заряда анионных комплексов в качестве гидрофобного амина использовали аминоксенолы, которые превращаются в ион аминоксенола (аналогичные ионам аммония) в кислой среде:



При введении в систему АФ наблюдается переход анионных комплексов в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК).

Синтезированные реагенты анализированы и идентифицированы ИК- и ¹Н ЯМР- спектроскопией [10]:

ГХТФ – ИК (KBr, ν, см⁻¹): 3460 (ОН), 2570 (SH), 1580 (С₆H₅).

¹Н ЯМР (300,18 МГц, δ, С₆D₆): δ 5.70 (s, 1H,

ОН), δ 3.40 (s, 1H, SH), δ 7.05 (s, 1H, Ar-H), δ 6.25 (s, 2H Ar-H).

ГБТФ – ИК (KBr, ν, см⁻¹): 3458 (ОН), 2568 (SH), 1550 (С₆H₅).

¹Н ЯМР (300,18 МГц, δ, С₆D₆): δ 5.60 (s, 1H, ОН), δ 3.35(s, 1H, 1SH), δ 6.85 (s, 1H, Ar-H), δ 7.15 (s, 2H, Ar-H).

ГИТФ – ИК (KBr, ν, см⁻¹): 3456 (ОН), 2578 (SH), 1570 (С₆H₅).

¹Н ЯМР (300,18 МГц, δ, С₆D₆): δ 5.55 (s, 1H, ОН), δ 3.32(s, 1H, 1SH), δ 6.80 (s, 1H, Ar-H), δ 7.30 (s, 2H, Ar-H).

ГГТФ являются слабыми кислотами (H₂L) и в зависимости от pH среды могут находиться в молекулярной и анионной формах. Некоторые характеристики ГГТФ представлены в табл. 1.

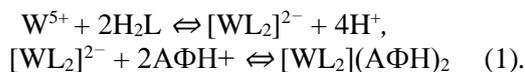
Таблица 1

Некоторые характеристики ГГТФ

Реагент	Структурная формула	pK ₁	pK ₂	pH существования нейтральной формы
ГХТФ		5,10	10,6	0-3,5 (λ=283 нм)
ГБТФ		5,05	10,4	0-3,3 (λ=286 нм)
ГИТФ		5,00	10,2	0-3,2 (λ=290 нм)

Константы равновесия и экстракции.

Предположим, что при комплексообразовании происходят процессы:



Константа равновесия (K_p) реакции:

$$K_p = \frac{\{[WL_2](AFH)_2\}_0}{\{[WL_2]^{2-}\}_B \{[(AFH)_2]^+\}_B} = \lg \frac{A_x}{A_0 - A_x} = D \quad (2)$$

$$K_p = \left[\frac{D}{[(AFH)_2]^+} \right] \quad (3),$$

где, A_x – оптическая плотность для данного опыта; A₀ – оптическая плотность при полном связывании иона металла в окрашенный комплекс; D – коэффициент распределения.

Прологарифмировав последнего выражения, получим:

$$\lg K_p = \lg D - 2 \lg [AFH^+] \quad (4).$$

Величину константы экстракции (K_{эк}) можно рассчитать из уравнения (5):

$$K_p = \frac{\{[WL_2](AFH)_2\}_0}{\{[W]^{5+}\}_B \{[H_2L]^2\}_0 \{[(AFH)_2]\}_0} = \frac{D}{\{[H_2L]^2\}_0 \{[(AFH)_2]\}_0} \quad (5).$$

Прологарифмировав выражение (5), получим

$$\lg K_p = \lg D - 2 \lg [H_2L^2] - 2 \lg [AFH^+] \quad (6)$$

Величины K_p и K_{эк}, вычисленные соответственно по формулам (4) и (6), приведены в табл. 2.

Таблица 2

Химико-аналитические характеристики комплексов W(V) с ГТТФ и АФ

Соединение	рН		λ , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lg\beta$	$\lg K_p$	$\lg K_{эк}$
	Образов.	Опт.						
W–ГХТФ–АФ ₁	2,5–7,1	4,5–5,5	490	207	2,8	7,19	6,45	5,31
W–ГХТФ–АФ ₂	2,3–6,9	4,1–5,3	485	202	2,7	7,36	6,87	5,62
W–ГХТФ–АФ ₃	2,1–6,8	4,0–5,1	483	200	2,6	7,68	7,24	5,74
W–ГБТФ–АФ ₁	2,2–6,9	4,3–5,2	480	194	2,4	8,73	8,13	6,17
W–ГБТФ–АФ ₂	2,0–6,8	4,1–5,0	476	190	2,3	8,97	8,61	6,49
W–ГБТФ–АФ ₃	1,7–6,7	3,9–4,8	472	186	2,3	9,05	8,72	6,81
W–ГИТФ–АФ ₁	2,0–6,6	4,0–5,0	470	180	2,2	10,57	9,43	7,22
W–ГИТФ–АФ ₂	1,8–6,4	3,7–4,8	465	175	2,1	10,91	9,66	7,47
W–ГИТФ–АФ ₃	1,5–6,2	3,5–4,6	461	171	2,0	11,25	9,89	7,82

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор экстрагента. Для экстракции РЛК использованы неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол, хлорбензол, толуол, ксилол, *изо*-бутанол и *изо*-пентанол. Сольватирующая способность растворителя растет параллельно с ростом его диэлектрической постоянной. Увеличение сольватирующей способности растворителя приводит к увеличению экстрагируемости W (V) – ГТТФ – АФ. Степень экстракции (R) возрастает в ряду гексан < диоксан < циклогексан < четыреххлористый углерод = бензол < толуол < хлорбензол < дихлорэтан < хлороформ. Содержание W в органической фазе определяли фотометрически с использованием роданида калия [3] после реэкстракции, а в водной фазе – по разнице. Экстрагируемость комплексов оценивали по коэффициенту распределения (D) и степени извлечения (R%) [10]:

$$D = \frac{[W]_0}{[W]_B}; \quad R = \frac{100 \times D}{D + \frac{V_B}{V_0}}$$

Лучшими экстрагентами оказались хлороформ, дихлорэтан и хлорбензол. Быстрое разделение слоев и максимальное значение молярного коэффициента поглощения были получены при экстракции комплексов хлороформом. В оптимальных условиях этот растворитель обеспечивает степень извлечения $R = 96,2 - 98,8\%$.

Влияние рН водной фазы. Изучение зависимости комплексообразования от рН показало, что выход комплексов вольфрама максимален при рН 4,5–5,5. Извлечение W (V) усиливалось с повышением кислотности исходного раствора, но дальнейшее повышение кислотности приводило к постепенному снижению извлечения, что, очевидно,

связано с уменьшением концентрации ионизированной формы производных *o*-гидрокситиофенола. Вероятно, они присутствуют в растворе в недиссоциированном состоянии. При $\text{pH} \geq 7,1$ комплексы почти не экстрагировались, очевидно, из-за снижения степени протонирования АФ. Влияние рН на интенсивность цветной реакции показано на рис. 1 (Табл. 2). Видно, что виды W(V)–ГХТФ–АФ в большей степени экстрагируются при значениях рН в диапазоне 2,5–7,1 с АФ₁, 2,3–6,9 с АФ₂ или 2,1–6,8 с АФ₃. Комплексы W–ГБТФ–АФ экстрагируются при низких значениях рН: 2,2–6,9 с АФ₁, 2,0–6,8 с АФ₂ или 1,7–6,7 с АФ₃. Комплексы W–ГИТФ–АФ экстрагируются при более низких значениях рН: 2,0–6,6 с АФ₁, 1,8–6,4 с АФ₂ или 1,5–6,2 с АФ₃. Наличие одного максимума в указанных пределах рН, подтверждает предположение об образовании одного комплексного соединения. Природа кислот (HCl, H₂SO₄) практически не влияет на комплексообразование вольфрама с производными *o*-гидрокситиофенола и АФ.

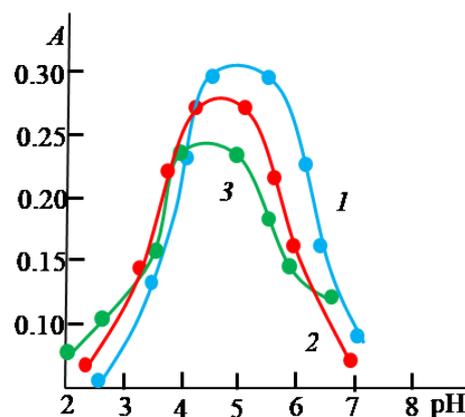


Рис. 1. Влияние рН водной фазы на образование и экстракцию РЛК W (V) с ГТТФ и АФ.
1 – W–ГХТФ–АФ₁; 2 – W–ГБТФ–АФ₁; 3 – W–ГИТФ–АФ₁.
 $C_{W(V)} = 1,9 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{H2L} = (2,2-2,8) \cdot 10^{-3}$ М, $C_{AF} = (2,0-2,5) \cdot 10^{-3}$ М; КФК-2, $\ell = 0,5$ см

Электронные спектры поглощения. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании вольфрама с ГТФ и АФ заметен при 461–490 нм. Все цветные реакции были очень контрастными, так как исходные растворы бесцветны ($\lambda_{\text{макс}}$ (ГТФ) = 283–290 нм). Таким образом, bathochromный сдвиг составляет 171–207 нм. Близкие значения максимумов светопоглощения позволяют сделать вывод, что образовавшиеся комплексы представляли собой ионные ассоциаты.

Молярные коэффициенты поглощения или коэффициент экстинкции комплексов $W(V)$ с ГТФ и АФ при $\lambda_{\text{макс}}$ вычислены методом насыщения (по спектрам поглощения) и составляют $\epsilon = (2,0-2,8) \cdot 10^4$.

Влияние времени выдерживания, соотношений объемов фаз и концентрации лигандов. РЛК $W(V)$ с ГТФ и АФ устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение 3 суток, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 5–10 мин. Таким образом, кинетика комплексообразования и извлечения вольфрама с ГТФ и АФ быстрая. Изучена зависимость оптической плотности экстрактов от времени при избытке реагентов и при оптимальном рН.

Степень извлечения $W(V)$ в виде РЛК не зависит от соотношения объемов водной и органической фаз в широком интервале (от 5:5 до 120:5), что позволяет проводить одновременное концентрирование и фотометрическое определение $W(V)$.

Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является $(2,2-2,8) \cdot 10^{-3}$ моль/л концентрация ГТФ и $(2,0-2,5) \cdot 10^{-3}$ моль/л – АФ.

Уравнение градуировочных графиков приведены в табл. 3. На основании уравнений градуировочных графиков рассчитывали предел фотометрического обнаружения (ПрО) и предел количественного определения (ПрКО) $W(V)$ в виде РЛК. Видно, что с возрастанием угла наклона (a) линейных уравнений увеличиваются молярные коэффициенты поглощения комплексов, соответственно увеличивается отрезок оси ординат (b), т.е. снижается предел обнаружения $W(V)$ по реакции комплексообразования с *o*-ГТФ и АФ.

Соблюдение закона Бера изучали путем измерения величины оптической плотности ряда растворов, содержащих различные концентрации иона вольфрама. Экстракты РЛК $W(V)$ подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0,04–3,8 мкг/мл (рис. 2).

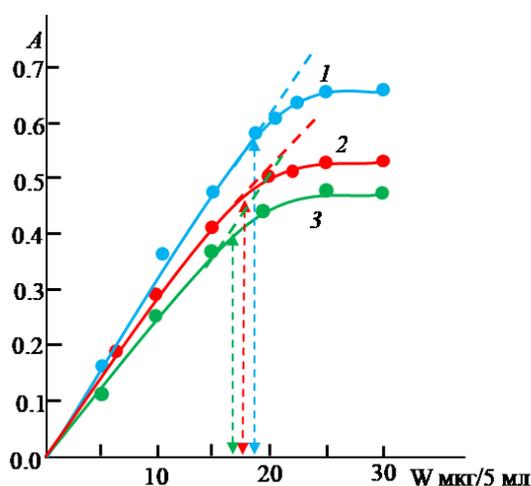


Рис. 2. Интервал концентрации соблюдения закону Бера экстрактов комплексов $W(V)$ – ГТФ – АФ в хлороформе при 470–490 нм. 1 – W -ГХТФ- АФ₁; 2 – W -ГБТФ- АФ₁; 3 – W -ГИТФ- АФ₁.

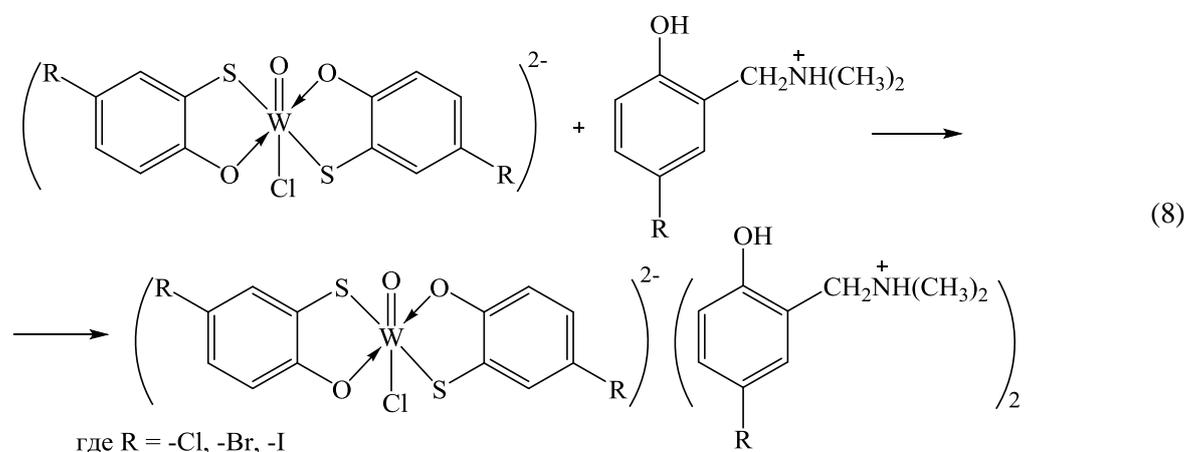
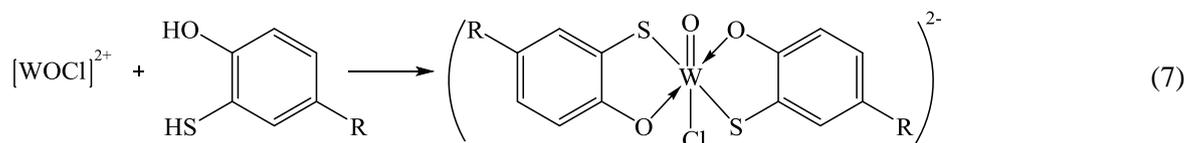
Таблица 3

Аналитические характеристики комплексов $W(V)$ с *o*-ГТФ и АФ

Соединение	Чувствительность, нг/см ²	ПрО нг/см ³	ПрКО нг/см ³	Линейный диапазон градуировочных графиков, мкг/мл	Уравнение градуировочных графиков $y=ax+b$	Коэффициент корреляции
W - ГХТФ- АФ ₁	1,33	11	36	0,05–3,8	$0,032+0,25x$	0,9987
W - ГХТФ- АФ ₂	1,34	12	40	0,04–3,6	$0,027+0,24x$	0,9974
W - ГХТФ- АФ ₃	1,35	11	36	0,05–3,8	$0,045+0,22x$	0,9931
W - ГБТФ- АФ ₁	1,38	12	40	0,04–3,6	$0,039+0,21x$	0,9981
W - ГБТФ- АФ ₂	1,40	15	50	0,04–3,4	$0,015+0,20x$	0,9891
W - ГБТФ- АФ ₃	1,40	14	45	0,05–3,3	$0,014+0,20x$	0,9956
W - ГИТФ- АФ ₁	1,44	10	33	0,04–3,4	$0,031+0,18x$	0,9989
W - ГИТФ- АФ ₂	1,46	12	40	0,05–3,2	$0,024+0,16x$	0,9975
W - ГИТФ- АФ ₃	1,50	9	29	0,05–3,2	$0,023+0,15x$	0,9991

Состав, строение и механизм комплексообразования. Стехиометрию комплексов устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода [11]. В составе РЛК на 1 моль вольфрама приходится по 2 моль ГГТФ и АФ. В сильнокислой среде в растворе присутствуют различные катионные формы вольфрама (V), среди которых преобладает ион WO^{3+} . В солянокислых рас-

творах этот ион может реагировать с Cl^- с образованием комплексов $[WOCl_2]^+$ и $[WOCl]^{2+}$ [6, 8]. Число протонов, замещенных вольфрамом в одной молекуле H_2L оказалось равным двум. Учитывая найденное соотношение компонентов в комплексах и ионное состояние вольфрама, предполагалось, что при комплексообразовании протекают следующие реакции:



Из уравнений (7) и (8) можно судить о механизме реакции: вольфрам(VI) восстанавливается производными *o*-гидрокситиофенола в среде соляной кислоты до вольфрама (V), причем последний в виде хлоридного комплексного катиона взаимодействует с избытком ГГТФ. Образующийся анионный комплекс $[WOCl_2]^{2-}$ реагирует с АФ, который в кислом растворе находится в протонированном состоянии (АФН⁺).

В ИК спектрах комплексов W-ГГТФ-АФ в области $810-780\text{ см}^{-1}$ имеются интенсивные полосы поглощения, обусловленные валентным колебанием группы $[O=W-Cl]^{2+}$ [12]. Исчезновение полосы при 2580 см^{-1} , наблюдаемое в спектрах ГГТФ, свидетельствует об участии $-SH$ -группы в образовании комплекса. Наблюдаемое снижение интенсивности полосы поглощения в области $3600-3200\text{ см}^{-1}$, с максимумом при 3455 см^{-1} , появление широкой полосы в области $3150-3100\text{ см}^{-1}$ показывает, что $-OH$ -группа принимает участие в образовании координационной связи в ионизированном состоянии. Обнаружение полос поглощения при 2385 см^{-1} свидетельствует о наличии протонированного АФ [10].

Произведенные расчеты показали, что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma=0,90-1,13$).

Влияние посторонних ионов. Определению W(V) с ГГТФ и АФ не мешают ионы щелочных, щелочно-земельных элементов и РЗЭ. Мешающее влияние ионов устранено изменением pH среды, с помощью маскирующих веществ и применением экстракции. Мешающее влияние Nb(V), Ta(V), Ti(IV) устранено с повышением pH и с помощью фторид-иона. Мешающее влияние Ti(IV) – аскорбиновой кислотой, Cu(II) – тиомочевинной, а Mo(VI) и Nb(V) – оксалат-ионом. При использовании 0.01 М раствора ЭДТА определению не мешают Ti(IV), V(IV), Nb(V), Ta(V), Mo(VI). В аммиачно-ацетатном буфере Mn^{2+} более прочно связывается с EDTA, чем с ГГТФ, что и используется для его маскировки при определении W.

Сопоставление методов определения W(V) с известными реагентами и ГГТФ в присутствии АФ. Как видно из табл. 4, ГГТФ имеют преимущества перед другими реагентами: максимумы светопоглощения смещены в длинноволновую область

спектра [1, 4, 6], молярный коэффициент светопоглощения намного превышает молярные коэффициенты светопоглощения других комплексов [1, 4, 6, 13], сдвиг рН реакции в более кислую область [4], что повысило избирательность.

Таблица 4
Сравнительные характеристики методик определения W(V)

Реагенты* [Лит.]	рН	λ , nm	$\varepsilon \times 10^{-4}$
8- Меркаптохинолин [1]	0,5-3,0	412	0,367
8-Гидроксихинолин [4]	6,4	363	0,64
Толуол-3,4-дитиол [13]	1,5-2,0	640	1,92
KSCN [5]	10M HCl	405	1,51
ГХТФ-о-ГТФ-АФ	4,5-5,5	490	2,8
ГБТФ-о-ГТФ-АФ	4,3-5,2	480	2,4
ГИТФ-о-ГТФ-АФ	4,0-5,0	470	2,2

Определение вольфрама в сталях. Навеску стали (0.1 г) растворяют при нагревании в 4 мл свежеприготовленной смеси (3 : 1) HCl + HNO₃ в присутствии нескольких капель HF. После растворения добавляют 0,5 мл HCOOH и нагревают до разрушения HNO₃. После охлаждения переносят в

колбу емк. 50 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают аликвотную часть полученного раствора, переносят в делительную воронку, добавляют 3,0 мл 1 М NaOH, 1,2–2,0 мл 0,01М ГТТФ, после тщательного перемешивания прибавляют 2,0–3,0 мл 0.01 М АФ. Объем органической фазы доводят до 5 мл хлороформом, а водной фазы – до 20 мл дистиллированной водой. Смесь встряхивают 5–10 мин. После расслаивания фаз светопоглощение экстрактов измеряют на КФК-2 при 490 нм в кюветах толщиной 0,5 см. Содержание вольфрама находят по градуировочному графику. Содержание вольфрама в стали ЭУ-45 (0,24 С, 0,60 Mn, 0,03 Si, 3,30 Cr, 0,50 Ni, 0,50 W, 0,50 Мо, 0,30% V, ост. Fe) по паспорту составляет 0,50%. При анализе этой стали предлагаемым методом найдено вольфрама 0,497 ± 0,009% ($n = 9$, $P = 0,95$, $S_f = 0,047$). Полученные результаты определения вольфрама в стали свидетельствуют о надежности предлагаемой методики.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марченко З., Бальцежак М.К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимых областях в неорганическом анализе. Москва. Бином. Лаборатория знаний. 2007. 711 с.
2. Залов А.З., Кулиев К.А., Талыбов Г.М., Новрузова Н.А., Алиев С.Г. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2022. Т. LXVI. № 4. С. 63–70.
3. Joginder R., Baweja R. K., Sushil K. Arch. Appl. Sci. Res. 2013. 5. P. 896–899.
4. Busev A. I. Analytical chemistry of tungsten. Moscow, Nauka. 1976. 240 p.
5. Кулиев А. М., Алиев Ш. Р., Мамедов Ф. Н., Мовсумзаде М. ЖОХ. 1976. 12. 2. С. 426–430.
6. Zalov A.Z. J. of Analytical Chemistry. 2015. 70. 11. P. 1167–1170.
7. Zalov A.Z., Kuliev K.A., Akberov N.A., Abasguliya U.B., Bakhsieva U.Sh. Chem. Prob. 2019. 1 (17). P. 50–58.
8. Mammadova Sh.A., Abasguliya U.B., Zalov A. Z., Novruzova N.A. Chem. Prob. 2022. 2 (20). P.164–174.
9. Zalov A.Z., Amanullayeva G. I. Inter. J. of Innovat. Sci., Engin. & Techno. 2016. 3. 11. P. 277–288.
10. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд. Мир. Москва. 1991. 592 с.
11. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Изд. Химия. Москва. 1972. 426 с.
12. Накамото, К. ИК-спектр КР неорганических и координационных соединений. Изд. Мир. Москва. 1991. 536.
13. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнни Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М.: Мир. 1975. 531 с.

REFERENCES

1. Marczenko Z. Baltsejak M.K. Metodi Spectrophotometrii v UF i vidimoy oblastiakh M: Binom, Laboratoriya znaniy. 2007. P. 711. (in Russian).
2. Zalov A.Z., Kuliev K.A., Talybov G.M., Novruzova N.A., Aliyev S.G. Ros. Khim. Zh. 2022. 66. 4. P. 63–70. (in Russian).
3. Joginder R., Baweja R. K., Sushil K. Arch. Appl. Sci. Res. 2013. 5. P.896–899.
4. Busev A. I. Analytical chemistry of tungsten. Moscow, Nauka. 1976. 240 p.
5. Kuliev A. M., Aliev Sh. R., Mamedov F. N., Movsumzade M. Journal of Organic Chem. 1976. 12. 2. P. 426–430.
6. Zalov A.Z. J. of Analytical Chemistry, 2015. 70. 11. P. 1167–1170.
7. Zalov A.Z., Kuliev K.A., Akberov N.A., Abasguliya U.B., Bakhsieva U.Sh. Chem. Prob. 2019. 1 (17). P. 50–58.
8. Mammadova Sh.A., Abasguliya U.B., Zalov A. Z., Novruzova N.A. Chem. Prob. 2022. 2 (20). P.164–174.
9. Zalov A.Z., Amanullayeva G. I. Inter. J. of Innovat. Sci., Engin. & Techno. 2016. 3. 11. P. 277–288.
10. Bellami L. The Infra-Red Spectra of Complex Molecules. M: Mir. 1991. 592 p. (in Russian).
11. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. A practical guide to photocolometric and spectrophotometric methods of analysis. Ed. Chemistry. Moscow. 1972. 426 p. (in Russian).
12. Nakamoto, K. Raman IR spectrum of neoorganic and coordination compounds. Ed. Mir. Moscow. 1991. 536 p. (in Russian).
13. Umland F., Jansen A., Tirig D., Vunsh G. Complex compounds in analytical chemistry. Theory and practice of application. M.: Mir, 1975. 531p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 05.01.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 13.03.2023