

УДК 543.054:543.48
AGRIS P33

<http://doi.org/10.5281/zenodo.2254068>

**ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ
С 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)РЕЗОРЦИНОМ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА
И ИССЛЕДОВАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ
ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ТИОЦИАНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

©Горцевич С. Л., канд. хим. наук, Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия, svetagor_70@mail.ru

©Кравченко П. А., Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия

©Пичугина А. И., канд. хим. наук, Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия, idpo-chem-pichugina@bk.ru

**APPLICATION PHOTOMETRIC METHOD DEFINITIONS
WITH 4-(2-PYRIDYLAZO)RESORCINOL FOR QUANTITATIVE ANALYSIS
AND RESEARCH ON OXIDATIVE DISSOLUTION OF COPPER
IN EDUCATION THIOCYANATE COMPLEXES**

©Gortsevich S., Ph.D., Tver State Technical University, Tver, Russia, svetagor_70@mail.ru

©Kravchenko P., Tver State Technical University, Tver, Russia

©Pichugina A., Ph.D., Tver State Technical University,
Tver, Russia, idpo-chem-pichugina@bk.ru

Аннотация. В работе представлены результаты исследования кинетики окислительного растворения меди при образовании тиоцианатных комплексов. Изучена термодинамическая вероятность процесса растворения меди в роданиде калия в присутствии окислителя — кислорода воздуха. Изучены зависимости удельной скорости растворения меди (W , моль/см² с) от концентрации тиоцианата (C_H , моль/дм³), pH среды, температуры (T , К), частоты вращения диска (ω , с⁻¹). Рассмотрены механизмы растворения меди. Установлены режимы взаимодействия. Определен оптимальный метод определения меди из растворов.

Abstract. The paper presents the results of the study of the kinetics of oxidative dissolution of copper in the formation of thiocyanate complexes. The thermodynamic probability of the process of dissolution of copper in potassium rhodanide in the presence of an oxidant — oxygen of the air is studied. The dependences of the specific dissolution rate of copper (W , mol/cm² C) on the concentration of thiocyanate (C_H , mol/dm³), pH, temperature (T , K), disk speed (ω , s⁻¹) were studied. The mechanisms of dissolution of copper Established modes of interaction. The optimal method for determining copper from solutions is determined.

Ключевые слова: фотометрический метод, определение меди, комплексообразование, тиоцианатные комплексы меди, порядок реакции.

Keywords: photometric method, copper determination, complexation, copper thiocyanate complexes, reaction order.

Традиционная добыча с помощью гравитационного способа извлечения меди скоро станет не эффективной, так как она постепенно заканчивается. И поэтому в ближайшем будущем придется извлекать металлы из глубоко залегающих, сложносоставных рудных минералов или обедненных отвалов, а для этого нужны новые технологии. Выбор новых технологий добычи металлов, в частности меди, влечет к выбору новых методов и методик анализа.

С помощью физических и физико-химических методов в настоящее время выполняется большинство массовых химических анализов в химической, металлургической промышленности, электронике, разведке полезных ископаемых, сельском хозяйстве, биологии, медицине, в службе контроля загрязненности окружающей среды. По сравнению с классическими химическими методами использование физических и физико-химических методов позволяет решить целый комплекс новых задач, вызванных потребностями современной науки и техники: снижение предела обнаружения (ПрО), повышение точности аналитических определений, увеличение скорости определений (экспрессности), повышение избирательности (селективности) определения, создание локальных методов, проведение дистанционного анализа. Тенденция к увеличению роли инструментальных методов очевидна, хотя и традиционные методы в практике аналитического контроля играют большую роль. Выбор метода при решении данной конкретной задачи зависит от многих факторов и, прежде всего от правильности постановки задачи. Современная аналитическая химия в этом вопросе ориентируется на следующую последовательность определяющих факторов: проблема - определяемый компонент-объект анализа - метод. Методы аналитической химии основаны на различных принципах из разных областей наук. Однако разные методы и направления объединены общей целью: измерением количества вещества, а также для выявления и анализа продуктов физико-химического окисления меди в растворах комплексообразователей тиоцианата и тиомочевины.

Следует отметить, что благодаря новым методам обнаружения данных комплексов мы можем говорить о безопасном извлечении меди из руд и вторичного сырья.

Для определения меди в растворах, возможно, использовать такие методы как отделение и концентрирование, титрометрический, фотометрический, гравиметрический, полярографический, физический, атомно-абсорбционный и т.д., поскольку диапазон определяемых концентраций достаточно велик.

Методы анализа, основанные на измерении скорости реакции и использовании ее величины для определения концентрации, объединяются под общим названием кинетических методов анализа [3].

Кинетические методы анализа отличаются особо высокой чувствительностью, во много раз превышающей чувствительность других методов.

В нашей работе используется фотометрический метод определения меди с ПАР, что позволяет использовать достаточно дешевые реактивы. для определения низкой доли содержания меди в растворах.

Наиболее широко используется 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР). В присутствии тартрата и ацетата можно с помощью ПАР определять до 45 мкг меди в 50 мл раствора с погрешностью 5%. Определение меди с ПАР становится высокочувствительным, если его проводить в присутствии хлорида тетрадецилдиметилбензиламмония. Предел чувствительности 0,1-0,5 мкг/мл.

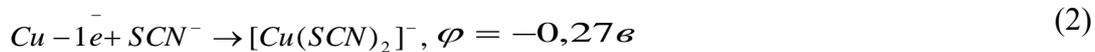
Термодинамическая вероятность процесса растворения меди в растворах роданида калия в присутствии окислителя - кислорода воздуха была получена из серии равновесных опытов с образованием роданистых комплексов меди $[\text{Cu}(\text{SCN})_2]^-$ — при низких значениях

концентраций роданида калия и комплексов двухвалентной меди $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ при концентрациях роданида больше чем $0,5$ моль/дм³.

Нормальный окислительно-восстановительный потенциал реакции:



Нормальный окислительно-восстановительный потенциал реакции:



Произведение растворимости комплексного иона:

$$PP = [\text{Cu}^+] \cdot [\text{SCN}^-]^2 = 4 \cdot 10^{-14} \quad (3)$$

По экспериментальным данным сделан вывод, что окисление меди возможно кислородом воздуха в присутствии роданида. Однако скорость окисления недостаточно велика и составляет $W=3,85 \cdot 10^{-10}$ моль·дм⁻²·с⁻¹, низкое значение скорости возможно объяснить малой концентрацией окислителя в растворе.

Окисление меди в присутствии роданида калия может протекать по следующим схемам:

- при концентрациях роданида от 0 до $0,4$ моль/дм³ (бледно-желтый осадок)



- при концентрациях больше $0,5$ моль/дм³ (черный осадок)



Комплексные тиоцианаты разрушают выпариванием пробы в вытяжном шкафу после добавления к ней $0,5$ см³ разбавленной (1:1) серной кислоты и 5 см³ концентрированной азотной кислоты. К остатку после выпаривания добавляют 1 см³ концентрированной соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Полученный остаток растворяют в дистиллированной воде, при необходимости, подогревая смесь, и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель. Такая пробоподготовка служит также для исключения мешающего влияния небольших количеств органических веществ. Стандартная методика: к пробе, содержащей $\text{Cu}(\text{II})$, добавляют 5 см³ раствора ПАР, 3 см³ 2 н раствора серной кислоты и доводят водой до метки в колбе на 50 мл. Оптическую плотность раствора измеряли на спектрофотометре, кювета 2 см относительно раствора холостого опыта при $\lambda = 540$ нм. Расчет концентрации проводили по градуировочному графику.

В результате сравнения нескольких методов определения меди мы выделяем несколько основных преимуществ спектрофотометрического метода перед другими.

- Метод отличается высокой точностью и чуткостью, с его помощью можно производить анализы в более разбавленных растворах, чем в растворах с использованием ЭДТА при титрометрическом измерении.

- Достоинством предлагаемого метода является высокая чувствительность определения, что позволяет уменьшить аликвотные порции образца, и в целом снижается расход реагентов для анализа, в том числе токсичных реактивов или дорогостоящих

- К недостаткам метода можно отнести большой подготовительный этап пробоподготовки, что занимает значительное количество времени при проведении анализа и получении конечных результатов, в отличие от методов элементарного анализа.

Список литературы:

1. Пичугина А. И., Горцевич С. Л., Соболев А. Е., Горцевич П. А. Селективное осаждение цветных металлов // Современные проблемы науки и образования: вопросы теории и практики: сб. мат. Международной научно-практической конференции (Самара, 31 октября 2016 г.). Самара: НИЦ «Поволжская научная корпорация». 2016. С. 354-356.
2. Поташников Ю. М., Чурсанов Ю. В., Горцевич С. Л. Кинетика растворения сульфида серебра в присутствии разнородных лигандов // Журнал физической химии. 2000. Т. 74. №. 9. С. 1593-1596.
3. Горцевич П. А. Исследование продуктов окислительного растворения золота при образовании разнолигандных комплексов методом инфракрасной спектроскопии // Вестник магистратуры. 2016. № 1(52). С. 11-13.
4. Чурсанов Ю. В., Поташников Ю. М., Горцевич С. Л. Кинетика окисления серебра кислородом в растворах, содержащих смеси тиоцианат–тиомочевина и тиоцианат–тиосульфат // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 2. С. 176-178.

References:

1. Pichugina, A. I., Gortsevich, S. L., Sobolev, A. E., & Gortsevich, P. A. Selektivnoe osazhdenie tsvetnykh metallov (2016). Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya: voprosy teorii i praktiki: sb. mat. Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii (Samara, 31 oktyabrya 2016 g.). Samara: NITs «Povolzhskaya nauchnaya korporatsiya», 354-356.
2. Potashnikov, Yu. M., Chursanov, Yu. V., & Gortsevich, S. L. (2000). Kinetika rastvoreniya sul'fida serebra v prisutstvii raznorodnykh ligandov. *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 74(9), 1593-1596.
3. Gortsevich, P. A. (2016). Issledovanie produktov okislitel'nogo rastvoreniya zolota pri obrazovanii raznoligandnykh kompleksov metodom infrakrasnoi spektroskopii. *Vestnik magistratury*, 1(52). 11-13.
4. Chursanov, Yu. V., Potashnikov, Yu. M., & Gortsevich, S. L. (2007). The kinetics of silver oxidation with oxygen in solutions containing thiocyanate-thiourea and thiocyanate-thiosulfate mixtures. *Russian Journal of Physical Chemistry A.*, 81(2). 176-178.

*Работа поступила
в редакцию 25.11.2018 г.*

*Принята к публикации
28.11.2018 г.*

Ссылка для цитирования:

Горцевич С. Л., Кравченко П. А., Пичугина А. И. Применение фотометрического метода определения с 4-(2-пиридилазо)резорцином для количественного анализа и исследования окислительного растворения меди при образовании тиоцианатных комплексов // Бюллетень науки и практики. 2018. Т. 4. №12. С. 81-84. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/12-18> (дата обращения 15.12.2018).

Cite as (APA):

Gortsevich, S., Kravchenko, P., & Pichugina, A. (2018). Application photometric method definitions with 4-(2-Pyridylazo)resorcinol for quantitative analysis and research on oxidative dissolution of copper in education thiocyanate complexes. *Bulletin of Science and Practice*, 4(12), 81-84. (in Russian)