

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕТОДИК СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕРМАНИЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ЭКСТРАКЦИОННЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ В УГЛЯХ И ПРОДУКТАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Т. Н. Симонова, А. Н. Федотов

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»

Поступила в редакцию 09.06.2016 г.

Аннотация. Предложена альтернативная методика спектрофотометрического определения германия с фенилфлуороном в присутствии цетилтриметиламмоний бромида с предварительной экстракцией хлорида германия смесью гексана с вазелиновым маслом. В соответствии с принципами «зеленой экстракции» проведено сравнение предложенной методики со стандартной на основе экстракции четыреххлористым углеродом. По сравнению со стандартной методикой наблюдается повышение сходимости, чувствительности, сокращается время определения германия. Относительное стандартное отклонение не превышает 0.04, время определения – 30 мин. Показана возможность регенерации экстрагента с целью многократного использования его для определения германия. Методика апробирована на углях, угольной золе, золошлаковых уносах.

Ключевые слова: жидкостная экстракция; германий; спектрофотометрия; фенилфлуорон.

Abstract. The alternative method for germanium spectrophotometric determination with phenylfluorone in the presence of cetyltrimethylammonium bromide after germanium chloride preliminary extraction by hexane - petrolatum oil mixture was proposed. According to “green extraction” principles the comparison of proposed technique with standard one based on carbon tetrachloride extraction was carried out. The repeatability and sensitivity improvements were observed; the germanium determination duration was shortened. The relative standard deviation doesn't exceed 0.04; the technique duration is 30 min. The possibility of extractant regeneration for its multiple using was shown. The technique was approved on coal, coal ash.

Keywords: solvent extraction; germanium; spectrophotometry; phenylfluorone.

Определение содержания германия в углях и продуктах их переработки является важной аналитической задачей для системы контроля качества технологических процессов извлечения ананта в горнодобывающей, коксохимической и других видах промышленности [1-4]. Часто определение германия наиболее распространенными методами спектрофотометрии, атомной абсорбции проводят после предварительного экстракционного отделения его в виде GeCl_4 [1, 3-9]. В качестве арбитражного метода государственный стандарт на угли рекомендует спектрофотометрический метод с фенилфлуороном с использованием в качестве экстрагента токсичного четыреххлористого углерода в 9 М HCl [8]. В соответствии с принципами «зеленой экстракции» снижение

опасности экстрагентов представляет интерес для аналитических лабораторий [10, 11]. Нами показана эффективность применения малоопасного экстрагента смеси гексан - вазелиновое масло для экстракционного извлечения GeCl_4 с последующим спектрофотометрическим определением с фенилфлуороном в руде и золе углей [12]. Применения высаливателя LiCl позволяет извлекать германий из менее агрессивной среды – 2 М HCl [12]. Выбор спектрофотометрического метода был обусловлен экономичностью, простым аппаратным оформлением, точностью [3, 4].

Цель настоящей работы – усовершенствование альтернативной методики спектрофотометрического определения германия с фенилфлуороном на основе малоопасного экстрагента гексан - вазелиновое масло и сравнение ее со стандартной методикой на основе четыреххлористого углеро-

да. Кроме того, была поставлена задача изучения возможности многократного использования предложенного экстрагента после регенерации для определения германия в углях, золе углей, золошлаковых уносах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали гексан, хлорид лития, соляную и азотную кислоту квалификации х.ч., фенилфлуорон, гидроксид натрия, четыреххлористый углерод, цетилтриметиламмоний бромид, гидроксилламин солянокислый, фтористоводородную и фосфорную кислоту квалификации ч.д.а., вазелиновое масло, аскорбиновую кислоту и этиловый спирт квалификации фарм. Стандартный раствор германия (0.1000 мг/мл) готовили растворением 0.1440 г диоксида германия квалификации х.ч. в 20 мл воды, содержащей 0.5 мл 1 М гидроксида натрия, при нагревании на водяной бане. После полного растворения к раствору добавляли 0.2 мл 6 М соляной кислоты, перемешивали, содержащее количество переносили в мерную колбу на 1 л и доводили до метки дистиллированной водой. Растворы с меньшей концентрацией германия готовили разбавлением стандартного раствора до необходимой концентрации дистиллированной водой в день эксперимента. Раствор фенилфлуорона (0.001 М) готовили растворением 0.1600 г препарата в 200 мл этанола с добавлением 2 мл концентрированной соляной кислоты. После полного растворения раствор количественно переносили в мерную колбу на 500 мл и доводили этанолом до метки. Растворы цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) с массовой долей 0.9% и аскорбиновой кислоты с массовой долей 10% готовили растворением навески реактива в дистиллированной воде. Раствор солянокислого гидроксилламина с массовой долей 2% готовили растворением навески реактива в 9 М HCl. Экстракционное распределение германия изучали по методике, приведенной в работе [12]. Спектрофотометрические измерения проводили на фотоколориметре КФК-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для селективного извлечения $GeCl_4$ из солянокислых сред используются различные неполярные органические растворители [1, 2, 13]. С учетом токсичности и летучести органические растворители можно расположить в ряд: хлороформ > бензол \geq четыреххлористый углерод > толуол > гексан [14]. Наименее опасным экстрагентом яв-

ляется гексан, имеющий низкую растворимость в воде (0.02%). Использование гексана в смеси с вазелиновым маслом снижает его летучесть. Проведено сравнение стандартного экстрагента CCl_4 и предложенного гексан - вазелиновое масло при различных соотношениях компонентов в смеси по степени извлечения германия (табл.1). Исследования проводили в оптимальных условиях экстракции $GeCl_4$ для неполярных растворителей (9.3 М HCl в водной фазе), а также из 2 М HCl в присутствии LiCl для предложенного экстрагента. Из табл. 1 видно, что по экстракционной способности смесь гексан-вазелиновое масло не уступает четыреххлористому углероду. В отличие от четыреххлористого углерода полное извлечение германия из среды 9.3 М HCl предложенным экстрагентом достигается при однократном контакте фаз. Смесь гексан - вазелиновое масло с соотношением компонентов 2:1 обеспечивает практически полное извлечение германия ($R > 99\%$), как из 9.3 М HCl, так и из 2 М HCl в присутствии LiCl, быстрое расслаивание фаз проходит в течение 1 мин. Данный экстрагент был положен в основу усовершенствования методики определения германия с фенилфлуороном.

Таблица 1

Извлечение германия гексаном, вазелиновым маслом и четыреххлористым углеродом. $C(HCl) = 9.3 M$, $C(Ge^{4+}) = 1.38 \cdot 10^{-4} M$

Экстрагент	R, %	Время расслаивания фаз, мин
Гексан	99.5	1
Вазелиновое масло	65.6 (88.5)*	15
Смесь гексан-вазелиновое масло при соотношении компонентов	1:1	99.3
	2:1	99.4
	2:1	99.5**
	3:1	99.3
	4:1	99.5
Четыреххлористый углерод	96.8 (99.7)*	2

* двукратный контакт фаз

** экстракция из 2 М HCl в присутствии LiCl

Для разработки альтернативной комбинированной методики определения германия с фенилфлуороном на основе предложенного экстрагента проведены исследования по улучшению метрологических характеристик методики, предложенной в работе [12]. С целью повышения чувствительности и воспроизводимости спектрофотометри-

ческого определения германия в реэкстракте использовали фенилфлуорон в присутствии ЦТАБ. Известно, что ЦТАБ увеличивает чувствительность определения германия с фенилфлуороном за счет образования тройного комплекса [3, 4]. Предварительные исследования показали, что при замене желатина на ЦТАБ среднее значение кажущегося молярного коэффициента поглощения повышается в 3 раза ($\epsilon = 1.7 \cdot 10^5$), что совпадает с литературными данными [3]. При этом в 6 раз сокращается время образования комплекса, повышается сходимостъ определения германия в угле, угольной золе, $S_r = 0.015 - 0.036$, в отличие от фотометрического определения в присутствии желатина после экстракции CCl_4 , $S_r = 0.054 - 0.11$. Оценку правильности методики проводили сравнением со стандартной методикой и методом «введено-найденно» (табл. 2, 3). На основании проведенных исследований предложена альтернативная методика спектрофотометрического определения германия в углях, золе углей, золошлаковых уносах.

Определение германия в углях, угольной золе, золошлаковых уносах

Навеску пробы угля 1-3 г или пробы золошлакового уноса 0.1-0.2 г предварительно озоляли в соответствии с методикой [10]. Остаток после озоления или навеску тонкоизмельченной пробы угольной золы 0.1-0.2 г количественно переносят в платиновый тигель и проводят кислотное разложение в соответствии с работой [1]. Прибавляют 5 мл HF, выдерживают 15 мин, и добавляют по 5 мл HNO_3 и H_3PO_4 . После окончания реакции

содержимое тигля выпаривают до сиропообразного состояния. Прибавляют 10 мл дистиллированной воды и выпаривают до сиропообразного состояния. Операцию повторяют 3 раза до полного удаления азотной кислоты. Остаток переносят в делительную воронку при помощи 25 мл 6 М HCl, прибавляют 40 мл 12 М LiCl (или HCl) и экстрагируют 10 мл смеси гексан-вазелиновое масло 2:1 в течение 2 мин. После расслаивания водную фазу отбрасывают, а экстракт промывают в течение 1 мин 10 мл 2% раствора солянокислого гидросиламина в 9 М HCl, затем 10 мл 9 М HCl. Германий из экстракта реэкстрагируют 10 мл дистиллированной воды в течение 2 мин. Экстракт промывают 5 мл дистиллированной воды. Объединенную водную фазу помещают в мерную колбу на 25 мл, прибавляют 0.1 мл HCl и доводят водой до метки. В случае высоких содержаний германия раствор разбавляют. Для спектрофотометрического определения отбирают аликвотную часть раствора, содержащую 0.5-5 мкг германия, переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл, доводят водой объем до 10 мл, прибавляют 2 мл 10% раствора аскорбиновой кислоты, 3 мл HCl, 2 мл 0.9% раствора ЦТАБ и перемешивают. После чего добавляют 2 мл 0.001 М раствора фенилфлуорона, доводят водой до метки и перемешивают. Растворы выдерживают 5 мин и измеряют оптическую плотность растворов при длине волны 507 нм относительно раствора сравнения. Содержание германия определяют по градуировочному графику, проведенному через все стадии анализа.

Таблица 2

Спектрофотометрическое определение германия в каменном угле и угольной золе с фенилфлуороном ($n=6$; $P=0.95$)

Объект анализа	Найдено, %			
	Предлагаемым методом		Стандартным методом [8]	
	$C \pm \delta$	S_r	$C \pm \delta$	S_r
Каменный уголь марка «Д»	$(5.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	0.021	$(5.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	0.060
Антрацит марка «А»	$(1.17 \pm 0.04) \cdot 10^{-4}$	0.036	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	0.11
Угольная зола	$(8.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	0.015	$(8.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$	0.054

Таблица 3

Правильность спектрофотометрического определения германия с фенилфлуороном в золошлаковом уносе ($n=6$; $P=0.95$)

Объект анализа	Введено	Найдено	S_r
	%		
Золошлаковый унос ТЭС	-	0.123 ± 0.003	0.020
	0.100	0.222 ± 0.002	0.010

Таблица 4

Спектрофотометрическое определение германия с фенилфлуороном в модельном растворе угольной золы с применением регенерированного экстрагента ($n=6$; $P=0.95$)

Ведено мкг	Найдено	S_r	Количество циклов использования экс- трагента
5.0	5.0±0.1	0.027	1
	5.0±0.1	0.025	5
	5.0±0.1	0.018	10
	5.0±0.1	0.023	20

В качестве реэкстрагента германия, как и для CCl_4 , нами применена дистиллированная вода при соотношении фаз 1:1. Процесс реэкстракции полностью протекает за одну стадию ($R>99\%$), экстракционное равновесие достигается за 2 мин. Органическая и водная фаза прозрачны, в отличие от экстракционной системы с CCl_4 . Предложенный экстрагент полностью регенерируется за счет низкой растворимости смеси гексана с вазелиновым маслом в воде. Изучена возможность многократного использования регенерированного экстрагента для определения германия с фенилфлуороном в присутствии ЦТАБ. На примере модельного раствора угольной золы показано, что использование регенерированного экстрагента обеспечивает правильность и сходимост ь определения германия (табл. 4).

Результаты сравнения предложенной и стандартной методик представлены в табл. 5. Альтернативная методика имеет ряд преимуществ: исключается использование токсичного CCl_4 , в 3 раза сокращается объем экстрагента, повышается сходимост ь определений, время определения сокращается в 2.5 раза за счет применения ЦТАБ и сокращения количества стадий при отделении германия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена альтернативная методика спектрофотометрического определения германия с фенилфлуороном в присутствии ЦТАБ на основе экстракционного отделения смесью гексан

- вазелиновое масло. Методика отличается от стандартной экономичностью, экспрессностью, сходимостью, экологической безопасностью и апробирована на угле, угольной золе, золошлаковом уносе. Показана возможность многократного использования регенерированного экстрагента для определения германия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назаренко В.А. Аналитическая химия германия / В.А. Назаренко. — М.: Наука, 1973. — 263 с.
2. Тананаев И. В. Химия германия / И. В. Тананаев, М. Я. Шпирт. — М.: Химия, 1967. — 452 с.
3. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак. — М.: Бинум лаборатория знаний, 2007. — 711 с.
4. Donaldson E.M. Spectrophotometric determination of germanium in ores, concentrates, zinc-processing products and related materials

Таблица 5

Характеристики методик спектрофотометрического определения германия в углях с предварительным экстракционным отделением от основы

Характеристика методики	Методика-аналог с использованием CCl_4 [8]	Предложенная методика
Операции, предусмотренные методикой	Двукратная экстракция.	Однократная экстракция.
Факторы опасности	Применение CCl_4 (ПДКр.з. = 20 мг/м ³ , второй класс опасности). Извлечение германия проводят концентрированной 9 М HCl.	Применение гексана в смеси с нелетучим вазелиновым маслом (ПДКр.з. = 300 мг/м ³ , четвертый класс опасности). Извлечение может проводиться из менее концентрированных растворов соляной кислоты ($C(HCl) \geq 2$ М) в присутствии высаливателя.
Экономичность	Объем используемого экстрагента – 30 мл.	Объем используемого экстрагента – 10 мл. Предложена методика регенерации для многократного использования экстрагента.
Время выполнения	Отделение и определение германия – 75 мин.	Отделение и определение германия – 30 мин.
S_r	0.054 – 0.11	0.015 – 0.036

with phenylfluorone and cetyltrimethylammonium bromide after separation by iron collection and heptane extraction of germanium tetrachloride / E. M. Donaldson // *Talanta*. — 1984. — V.31, №11. — P. 997-1004.

5. Electrothermal atomic absorption spectrophotometric determination of germanium in soils using ultrasound-assisted leaching / I. Lopez-Garcia [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. — 2005. — V. 531. — P.125-129.

6. Флотоционно-фотометрическое определение германия в промышленных материалах / Г.В. Флянтикова [и др.] // *Ж. аналит. химии*. — 1977. — Т.32, № 6. — С. 1028-1030.

7. Extraction-spectrophotometric determination of germanium with phenylphluorone in N,N – dimethylformamide / J. Aznarez [et al.] // *Analyst*. — 1985. — V.110, №5. — P. 747-749.

8. ГОСТ 10175-75. Угли бурые, каменные, антрациты, углистые аргиллиты и алевролиты. Метод определения содержания германия. — Введ. 1976-01-01. — М.: Изд-во стандартов, 1981. — 14 с.

9. ГОСТ 14047.13-78. Концентраты свинцовые. Фотометрический метод определения германия. — Введ. 1980-01-01. — М.: Изд-во стандартов, 1985. — 7 с.

10. Anastas P.T. Green Chemistry: Theory and Practice / P.T. Anastas, J.C. Warner. — New York: Oxford University Press, 1998. — 144 p.

11. Armenta S. The role of green extraction techniques in Green Analytical Chemistry / S. Armenta, S. Garrigues, M. de la Guardia // *Trends in Anal. Chem.* — 2015. — V.71, №9. — P. 2-8.

12. Симонова Т.Н. Снижение опасности экстрагента при экстракционном концентрировании и определении германия с фенилфлуороном / Т.Н. Симонова, А.Н. Федотов, А.Ю. Каплун // *Вопр. хим. и хим. технол.* — 2012. — №3. — С. 88-90.

13. Золотов Ю.А. Экстракция галогенидных комплексов металлов / Ю.А. Золотов, Б.З. Иофа, Л.К. Чучалин. — М.: Наука, 1973. — 379 с.

14. Вредные химические вещества. Углеводороды, галогенпроизводные углеводородов: справочник / под ред. В.А. Филова. — Л.: Химия, 1990. — 732 с.

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет» г. Донецк

Симонова Т. Н., кандидат химических наук,
доцент кафедры аналитической химии

E-mail: simonovtn@yandex.ru

Федотов А. Н., научный сотрудник кафедры
аналитической химии

E-mail: f-a-n@i.ua

SEI HPE «Donetsk State University»

Simonova T. N., Ph.D. in Chemistry, Docent of
analytical chemistry department

E-mail: simonovtn@yandex.ru

Fedotov A. N., researcher of analytical chemistry
department

E-mail: f-a-n@i.ua