

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ТЕЛЛУРА В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Л. В. Шихеева

Теллур в четырехвалентном состоянии в солянокислых растворах образует умеренно прочные комплексы, поглощающие в ультрафиолетовой области [1, 2]. Спектр состоит из ряда полос, характеризующих различные теллурсодержащие частицы. Растворы при высоком содержании HCl (5—10 *мол/л*) и низком содержании теллура (10^{-6} — 10^{-3} *мол/л*) обладают буферными свойствами. Доля различных форм теллурсодержащих частиц мало зависит от общей концентрации теллура и определяется концентрацией соляной кислоты. Это позволяет использовать для спектрофотометрического определения теллура образование сравнительно малопрочных комплексов. Так, например, по полосе с максимумом 375 *нм* колориметрически определен теллур в концентрированных растворах соляной кислоты [3].

В настоящей работе использован высокочистый теллур (не более 0,02% примесей) и соляная кислота ХЧ. Содержание железа в кислоте не должно превышать $10^{-5}\%$, так как оно образует хлоридные комплексы, поглощающие в той же области, что и комплексы теллура.

Для приготовления стандартных растворов навеску теллура растворяли в смеси азотной и соляной кислот. Раствор упаривали, и остаток растворяли в 10 *мол* растворе соляной кислоты. Обычно исходный раствор имел концентрацию 0,1 *мол/л*. Рабочие растворы готовили 20- и 10-кратными последовательными разбавлениями. Растворы с содержанием теллура $2 \cdot 10^{-4}$ *мол/л* могли сохраняться в течение двух недель. Более разбавленные растворы готовили ежедневно. Фотометрируемые растворы и растворы соляной кислоты, по отношению к которым определяется оптическая плотность

анализируемых растворов, должны быть приготовлены исходя из одной и той же порции концентрированной соляной кислоты.

Измерения проводили на спектрофотометре СФ-4А в прямоугольных кюветах с толщиной слоя 10 мм и разборных круглых кюветах с толщиной слоя 50 мм. Толщину слоя можно увеличить до 100 мм. Оптическую плотность измеряли по отношению к растворам соляной кислоты той же концентрации.

В работе проверено влияние добавок $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_2SeO_3 и H_3AsO_4 . Хлорид алюминия марки ЧДА. Селенистая кислота получена растворением серой модификации селена в азотной кислоте. Раствор селенистой кислоты очищен от примеси теллура трехкратной экстракцией 30%-ным раствором ТБФ в изооктане. Концентрацию селенистой кислоты определяли иодометрически.

Спектры поглощения хлорокомплексов теллура содержат две четко выраженные сложные полосы поглощения и боковую часть третьей полосы, уходящей в дальний ультрафиолет (рис. 1). Каждая из полос представляет собой результат наложения нескольких полос, принадлежащих определенным частицам в растворе. Изменение концентрации соляной кис-

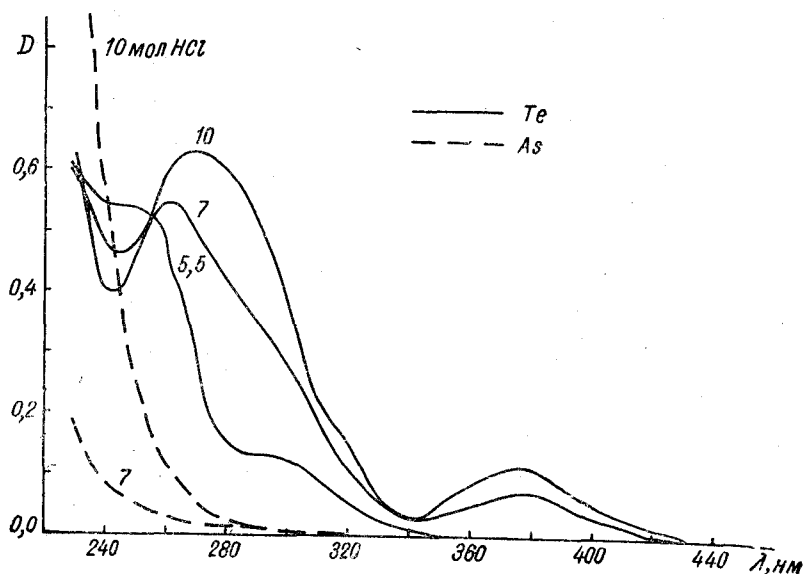


Рис. 1. Спектры поглощения растворов, содержащих $4 \cdot 10^{-5}$ мол/л теллура и $3,5 \cdot 10^{-2}$ мол/л мышьяка

лоты в растворе приводит к изменению соотношения между концентрациями отдельных частиц и, следовательно, между интенсивностями отдельных полос, характеризующих эти частицы. В результате меняется общая форма наблюдаемого спектра. В указанных на рис. 1 пределах концентрации соляной кислоты (5,5—10 мол/л) на кривых поглощения можно выбрать участки, пригодные для аналитических целей. Так, в 10 мол растворе HCl можно использовать длины волн: 265—272 и 370—382 нм; в 7 мол растворе HCl соответственно 258—262 и 370—382 нм; в 5,5 мол растворе HCl 240—250 и 282—297 нм. Подобные участки спектра можно выбрать на кривой поглощения и при других концентрациях HCl. Однако при концентрациях ниже 5 мол/л интенсивность поглощения резко падает вследствие разрушения хлорокомплексов, на кривых поглощения пропадают плоские участки и максимумы. Поэтому при выборе условий определения теллура концентрация соляной кислоты должна быть в интервале 5—10 мол/л.

Закон Ламберта-Бера соблюдается при указанных концентрациях соляной кислоты по всей шкале оптической плотности D (рис. 2, 3). Большое различие кажущихся молярных

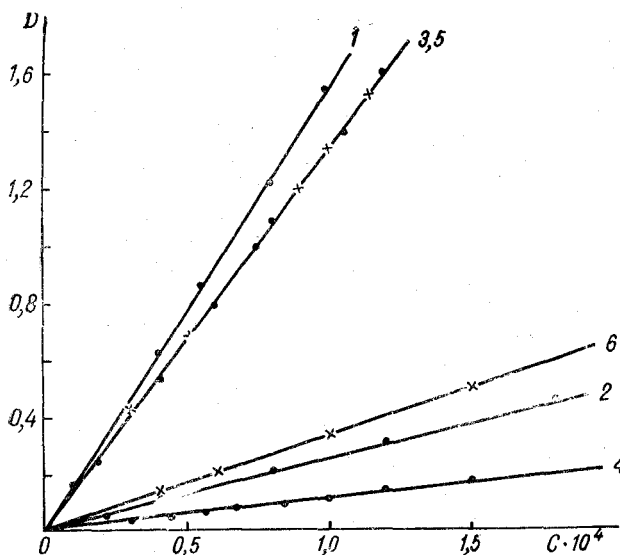


Рис. 2. Зависимость оптической плотности D растворов от концентрации теллура.

λ , нм: 1—268; 2, 4—378; 3—261; 5—250; 6—295.
 C_{HCl} , мол/л: 1, 2—10,0; 3, 4—7,0; 5, 6—5,5

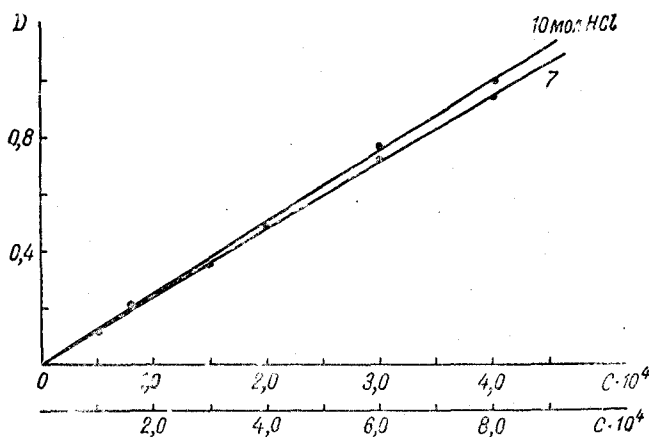


Рис. 3. Зависимость оптической плотности от концентрации теллура в растворе ($\lambda=378$ нм). Нижняя шкала концентраций относится к оптической плотности растворов, содержащих 7 мол/л HCl

коэффициентов поглощения $\epsilon_{\text{каж}}$ создает условия для расширения диапазона определяемой концентрации теллура:

$C_{\text{НСl}}$ мол/л	λ , нм	$\epsilon_{\text{каж}}$
5,5	245	$1,37 \cdot 10^4$
5,5	250	$1,35 \cdot 10^4$
5,5	295	$3,38 \cdot 10^3$
7,0	261	$1,32 \cdot 10^4$
7,0	378	$1,23 \cdot 10^3$
10,0	268	$1,56 \cdot 10^4$
10,0	277	$1,52 \cdot 10^4$
10,0	378	$2,60 \cdot 10^3$

Например, в 10 мол растворе HCl по длинам волн 378 и 268 нм можно определить содержание теллура от $3 \cdot 10^{-6}$ до $6 \cdot 10^{-4}$ мол/л (при толщине слоя 10 мм):

C_{Te} , мол/л	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
D , $\lambda=378$ нм	0,028	0,103	0,260	1,03
D , $\lambda=268$ нм	0,148	0,620	1,48	∞

При разборных кюветах диапазон определяемой концентрации можно увеличить на полтора порядка.

При 7 мол растворе HCl:

$C_{Te}, \text{мол/л}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
$D, \lambda=378 \text{ нм}$	0	0,051	0,492	1,24
$D, \lambda=261 \text{ нм}$	0,064	0,524	∞	∞

Таким образом, при 7 мол растворе HCl можно определить концентрацию теллура от $3 \cdot 10^{-6}$ до $1,2 \cdot 10^{-3}$ мол/л. В 5,5 мол растворе HCl определяется концентрация от $5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ мол/л.

При предварительном выделении очень малых количеств теллура из растворов с использованием коллекторов наиболее целесообразны соединения алюминия и мышьяка. Ионы алюминия образуют слабо поглощающие малопрочные хлоридные комплексы в растворах соляной кислоты: 5 мг алюминия в 50 мл 10 мол раствора HCl не мешают определению теллура. Мышьяк (V) может присутствовать в растворе в виде мышьяковой кислоты, оксохлоридов мышьяка и хлоридов мышьяка (содержание последних очень мало). Как видно на рис. 1, мышьяк (130 мг в 50 мл) в 10 и 7 мол растворах HCl не мешает определению теллура по поглощению света с длиной волны 378 нм. Снижение содержания мышьяка до 10 мг в 50 мл раствора позволяет определять содержание теллура при любой длине волны (см. таблицу).

Определение количества теллура в 50 мл солянокислого раствора при $l=10 \text{ мм}$

$C_{HCl}, \text{мол/л}$	Примеси, мг	Содержание, мг	Найдено по поглощению излучения с длиной волны, нм		
			261	268	378
7,0	—	0,750	0,753	—	0,756
7,0	5,0 (Al)	0,750	0,756	—	0,754
7,0	8,0 (As)	0,750	0,756	—	0,755
10,0	—	0,030	—	0,032	($D < 0,04$)
10,0	—	0,150	—	0,148	($D < 0,04$)
10,0	—	3,52	—	($D \rightarrow \infty$)	3,50

Примечание. При содержании теллура в 2,54 мг в 50 мл 5,5 мол раствора HCl найдено, по поглощению излучения с длиной волны 295 нм, 2,52 мг.

Присутствие селена в растворе мешает определению теллура, так как он образует хлоридные комплексы, поглощающие в той же области, что и соединения теллура, и почти с той же интенсивностью.

Таким образом, малые количества теллура (0,015—7,5 мг в 50 мл солянокислого раствора) могут быть определены в 5—10 мол растворах HCl по светопоглощению в ультрафиолетовой области ($\lambda=250, 261, 268, 295, 378$ нм). Определению не мешают алюминий (менее 5 мг в 50 мл раствора) и мышьяк (в количестве 10 мг в 50 мл раствора).

ЛИТЕРАТУРА

1. Иофа Б. З., Вань-Вань-Синь, Ридван М. Экстракция комплексных кислот кислородсодержащими растворителями. VI. Экстракция четырехвалентного теллура. Радиохимия, 1966, т. 8, стр. 14.

2. Шихеева Л. В. Спектрофотометрическое изучение равновесий в солянокислых растворах четырехвалентного теллура. ЖНХ, 1968, т. 12, стр. 2967.

3. Hanson M. W., Bradbury W. C., Carlton J. K. Anal. Chem. 1957, v. 29, p. 490.
