

ПЛОВДИВСКИ УНИВЕРСИТЕТ
„ПАИСИЙ ХИЛЕНДАРСКИ“

НАУЧНИ ТРУДОВЕ

ТОМ 31, КН. 5, 2002

ХИМИЯ



ПЛОВДИВСКО УНИВЕРСИТЕТСКО ИЗДАТЕЛСТВО

**ЕКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНО
ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ВАНАДИЙ В СТОМАНИ
С 4-НИТРОКАТЕХОЛ И НЕОТЕТРАЗОЛОВ ХЛОРИД**

**EXTRACTION SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION
OF VANADIUM IN STEELS USING 4-NITROCATECHOL
AND NEOTATRAZOLIUM CHLORIDE**

K. Gavazov, Zh. Simeonova, A. Alexandrov

*Department of General and Inorganic Chemistry, Plovdiv University
"Paissis Hilendarski", 24 Tsar Assen Str., 4000 Plovdiv, Bulgaria*

Abstract

An extraction-spectrophotometric method for determination of vanadium in steels has been developed based on its complex with 4-nitrocatechol (NC) and 2,2';5,5'-tetraphenyl-3,3'-(p-biphenyl)-ditetrazolium chloride (neotetrazolium chloride, NTC): $NT[VO(NC)_2]$. Beer's law is obeyed in the range of 5-30 $\mu\text{g V}$ in 30 ml aqueous phase. Absorbance is stable for at least 4 hours. Apparent molar absorptivity is estimated to be $\epsilon_{605} = 1.15 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. pH_{opt} is in the range of 4.6-5.0. Large excess of Cr, Ni, Mn and Co do not interfere. Interference of Fe is eliminated through masking (ammonium citrate) and suitable choice of wavelength: $\lambda_{\text{opt}} = 600\text{-}610 \text{ nm}$. W and Nb are separated in the digest procedure. Lower results for V content are obtained with Mo:V ratio ≥ 5 .

The proposed method is checked by analyzing reference standards of steel alloy with certified V content in the range of 1.04-2.76%. Relative standard deviation (10 replicates) is 2.8-3.2%. $E_r \leq 3.8\%$.

Въведение

Ванадий в степени на окисление (IV) и (V) образува тройни комплекси с о-полифеноли и тетразолони соли, които са подходящи за екстракционно-спектрофотометричното му определяне, благодарение на цветността и хидрофобността си [1-6]. Тази работа обхваща изследванията ни, свързани с разработване на директен метод за определяне на ванадий във високолегирани стомани с реактивите 4-нитрокатехол (NC) и неотетразолов хлорид (NTC). Екстракцията и охарактеризирането на ванадиевите комплекси с тези реактиви са предмет на други наши статии [7,8].

NC и тетразолони соли са използвани за определяне на W [9,10], Nb [11], както и на V [4] в стомани. Основен недостатък на споменатите методи [4,9 и 10] е необходимостта от предварително отделяне на макрокомпонента.

Експериментална част

Реактиви и апарати

- Ванадил сулфат (Fluka, ч.з.а.), 5×10^{-4} mol/l пресноприготвен разтвор;
- Амониев ванадат (Arola, х.ч.), 5×10^{-4} mol/l воден разтвор;
- 4-нитрокатехол (Fluka, ч.з.а.), $2,5 \times 10^{-2}$ mol/l воден разтвор;
- Неотетразолов хлорид {2,2',5,5'-тетрафенил-3,3'-(p-бифенил)-дитетразолов хлорид} (Fluka), 2×10^{-3} mol/l воден разтвор;
- Буферен разтвор (pH=4,75), приготвен при смесване на равни количества 1×10^{-1} mol/l разтвори на оцетна киселина (Теоком, ч.з.а.) и натриев ацетат трихидрат (Valerus, ч.з.а.);
- Амониев цитрат (Химснаб, ч.), 2×10^{-1} mol/l воден разтвор;
- Органичен разтворител: смес от хлороформ (дестилиран) и 1-бутанол (Реахим, ч.з.а.) в обемно отношение 7:3;
- спектрофотометър "Спекол" (Германия); кювети с дължина на оптичния път $l=1$ см;
- клатачна машина "Thys 2" (Германия).

Процедура

Стоманите са разтворени по методика [12], като окислението с $KMnO_4$ във финалния етап на пробоподготовката не е задължително.

В делителна фуния се прехвърля аликвотна част (5-30 μg) от разтвора на изследваната стомана. Внимателно се прибавят няколко капки 3%-ен разтвор на амоняк до начало на утаяване на железни хидроксида. Прибавят се последователно 5 ml буфер с pH=4,75, 5 ml разтвор на амониев цитрат, 2 ml разтвор на NC и 1 ml разтвор на NTC. Хомогенизира се след прибавяне на всеки от реактивите. Долива се с вода до обем 30 ml. Прибавят се 10 ml органичен разтворител и се екстрахира в продължение на 20 минути. Част от органичния слой се прехвърля в кювета през книжен филтър и се отчита абсорбцията при $\lambda=605$ nm спрямо едновременно

приготвена празна проба. Съдържанието на ванадий се намира с помощта на калибрационна графика.

Определяне на ванадий в стомани (n=10)

| N | Съдържание на ванадий, % | | Относителна грешка, % | Относително стандартно отклонение, % |
|---|--------------------------|----------|-----------------------|--------------------------------------|
| | атестирано | намерено | | |
| 1 | 1,04 | 1,030 | -1,0 | 2,8 |
| 2 | 1,58 | 1,520 | -3,8 | 3,1 |
| 3 | 2,76 | 2,777 | 0,6 | 3,2 |

Химически състав на стандартните образци, %:

(1) W (1,57), Cr (17,55), Ni (9,61), Nb (0,99), Ta (0,13);

(2) W (17,7), Cr (4,21), Mo (0,96), Mn (0,35), Co (4,71), C (0,081), Si (0,18)

(3) W (11,7), Cr (4,09), Mo (0,97), Mn (0,35), Ni (0,12), Cu (0,10), C (0,083), Si (0,22)

Резултати и обсъждането им

При построяването на калибрационната графика могат да се използват стандартни разтвори или на V(V), или на V(IV), тъй като при споменатите екстракционни условия (присъствие на излишък от амониев цитрат) V(V) количествено се редуцира до V(IV). Следователно специални мерки за поддържане на точно определена ванадиева форма не са нужни – това е едно от предимствата на метода. Абсорбцията на екстрактите е стабилна дълго време – не по малко от 4 часа. pH_{opt} е в интервала 4,5-5,0. Влиянието на матрицата е отстранено чрез маскиране (амониев цитрат) и оптимизиране на вълновата дължина при която се отчита абсорбцията: $\lambda_{opt}=600-610$ nm. Моларната абсорбируемост - $\epsilon_{605}=1,15 \times 10^4$ l mol⁻¹cm⁻¹ е по-ниска от максималната ($\epsilon_{420}=1,9 \times 10^4$ l mol⁻¹cm⁻¹ [7]), но причините за избора на $\lambda=605$ nm са основателни: а) не пречи няколкократно излишък от Fe; б) абсорбцията на празната проба е близка до нула. Cr, Ni, Mn и Co не пречат. W и Nb образуват комплекси със сходни характеристики [9-11], но този проблем се решава в етапа на пробоподготовка – отделянето им е лесно [12]. Пречи Mo (занижава резултатите), ако съдържанието му надхвърля това на V пет или повече пъти.

Методът е тестван с помощта на стандартни образци високолегирани стомани. Резултатите са показани в таблица.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров А., Димитров А., Колева А., *Науч. тр. Пловдив. унив.*, **18** (3 хим.) (1980) 23.
2. Димитров А., Александров А., Дочева М., *Науч. тр. Пловдив. унив.*, **21** (3 хим.) (1983) 41.
3. Simeonova Zh., Gavazov K., Alexandrov A., *Anal. Lab.* **7** (1998) 184.
4. Гавазов К, Симеонова Ж., Александров А., *Сборник с доклади от Юбилейната научна сесия - 50 г. СБУ Пловдив*, т. 3, Академично издателство ВСИ, Пловдив (1999) с.179.
5. Gavazov K., Simeonova Zh., Alexandrov A, *Russian J. Inorg. Chem.* **45** (2000) 133.
6. Gavazov K., Simeonova Zh., Alexandrov A, *Russian J. Inorg. Chem.* **46** (2001) 427.
7. Gavazov K., Simeonova Zh., Alexandrov A, изпратено в *Russian J. Inorg. Chem.*
8. Гавазов К, Симеонова Ж., Александров А., в този сборник.
9. Dimitrov A., Alexandrov A., *Anal. Lab.* **4** (1995) 172.
10. Димитров А., Ст. Костова, *Сборник с доклади от Юбилейната научна сесия - 50 г. СБУ Пловдив*, т. 3, Академично издателство ВСИ, Пловдив (1999) с.145.
11. Костова Ст., Александров А., Илиева Ил, *Науч. тр. Пловдив. унив.*, **27** (5) (1989) 67.
12. Gavazov K., Simeonova Zh., Alexandrov A., *Anal. Lab.* **7** (1998) 127.