

УДК 535.8:543.420.62;543.422.5;543.432

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ПОМОЩИ ТЕРМОЛИНЗОВОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ: ЭКСТРАКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В ВИДЕ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМИНАТА

А.П. Смирнова, М.А. Проскурнин

(кафедра аналитической химии; e-mail: michail@analyt.chem.msu.ru)

Изучены метрологические характеристики экстракционно-термолинзового определения меди при помощи диэтилдитиокарбамината. Минимальное соотношение реагент:металл, обеспечивающее 100%-ю экстракцию, составило 60:1. Предел обнаружения меди 8×10^{-9} М. Исследован процесс экстракции меди(II) диэтилдитиокарбаминатом цинка без механического перемешивания фаз. На скорость образования комплекса меди(II) в хлороформе влияют два процесса: диффузия иона меди(II) через границу раздела фаз и реакция замещения иона цинка на ион меди в диэтилдитиокарбаминате цинка. Исследована зависимость сигнала диэтилдитиокарбамината меди(II) в органической фазе от расстояния до границы раздела фаз. Найдено, что процесс диффузии образовавшегося в органической фазе комплекса не влияет на его образование. Показано согласие экспериментальных данных для “диффузионного” участка кривой с моделью на основе уравнения Фика.

Дитиокарбаминаты в качестве реагентов широко используют в хроматографии, органическом синтезе, медицине, биологии и других областях [1–4]. Кроме того, пестициды карбаминатного ряда практически вытеснили такие пестициды, как ДДТ, линдан и др. [5, 6]. Карбаминаты металлов обладают высокой биологической активностью и имеют полярность от средней до высокой. Некоторые из них в условиях окружающей среды преобразуются в продукты с более высокой полярностью и токсичностью, чем исходные соединения [4]. Однако дитиокарбаминатные комплексы исследованы сравнительно мало. В частности, в литературе отсутствуют данные по их константам распределения в системе вода–органическая фаза, а метод спектрофотометрического детектирования дитиокарбаминатов недостаточно чувствителен [7, 8].

Флуориметрия обладает высокой чувствительностью, но требует достаточно сложной пробоподготовки для получения флуоресцирующих анализируемых форм дитиокарбаминатов [9, 10].

Методы фототермической спектрометрии, прежде всего термолинзовой, обладают дополнительными преимуществами – высокой чувствительностью измерений и неdestructивностью. Ее возможности в полной мере проявились в фундаментальных исследованиях, в особенности при изучении реакций в области низких концентраций [11–13], в том числе и в двухфазных системах [14].

Данная работа посвящена изучению процессов комплексообразования и экстракции карбаминатов на примере модельной системы диэтилдитиокарбамината меди(II) в системе вода–хлороформ методом термолинзовой спектрометрии.

Экспериментальная часть

Оборудование. Термолинзовые измерения проводили на двухлучевом двухлазерном термолинзовом спектрометре [15]. Термолинза индуцировалась в кювете излучением аргонового ионного лазера “Innova 90-6” (“Coherent”, США) с $\lambda = 514,5$ нм (TEM₀₀-мода). В качестве зондирующего лазера использовали He–Ne-лазер “SP-106-1” (“Spectra Physics”, США) с $\lambda = 632,8$ нм (TEM₀₀-мода). Основные характеристики спектрометра представлены в таблице. Для измерения термолинзового сигнала использовали кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см. Остаточную концентрацию меди(II) в воде определяли атомно-абсорбционной спектроскопией на спектрометре “AAS-3” (“Carl Zeiss”, Германия) с электротермической атомизацией.

Растворители и реагенты. В работе использовали (без дополнительной очистки) следующие растворители: хлороформ (“для спектрофотометрии”), деионизованную воду “Milli-Q” (удельное сопротивление 5 МОм, pH 5,8). В качестве реагентов применяли: диэтилдитиокарбаминат натрия (купраль, в дальнейшем NaDDC), “ч.д.а.”; окись меди(II), “ч.д.а.”; нитрат цинка гексагидрат, “ч.д.а.”;

Параметры конфигурации двулучевого термолинзового спектрометра

Индукционный лазер	длина волны (λ_e , нм)	514,5
	фокусное расстояние фокусирующей линзы (f_e , мм)	300
	конфокальное расстояние ($z_{c,e}$, мм)	6,4
	мощность лазерного излучения в ячейке (P_e , мВт)	80 – 500
	диаметр поперечного сечения луча лазера в перетяжке ($2 \times \omega_{0e}$, мкм)	64,5
Зондирующий лазер	длина волны (λ_e , нм)	632,8
	фокусное расстояние фокусирующей линзы (f_e , мм)	185
	конфокальное расстояние ($z_{c,e}$, мм)	0,9
	мощность лазерного излучения в ячейке (P_e , мВт)	3
	диаметр поперечного сечения луча лазера в перетяжке ($2 \times \omega_{0e}$, мкм)	27
Геометрические параметры	длина оптического пути (l , мкм)	100
	расстояние между ячейкой и детектором (см)	180
	соотношение площадей поперечного сечения зондирующего и индуцирующего лучей в кювете (m)	2,85
	относительное расстояние от перетяжки индуцирующего лазера до кюветы (V)	3,93
	частота прерывателя (ψ , Гц)	2

конц. HNO_3 , “х.ч.” Базовые растворы меди получали растворением навески (0,040 г) CuO в 5 мл конц. HNO_3 и 5 мл дистиллированной воды до полного растворения при нагревании на водяной бане, после охлаждения объем раствора доводили до 100 мл дистиллированной водой (конечная концентрация меди 5×10^{-3} М).

Синтез и свойства диэтилдитиокарбамината цинка. Навески (0,1045 г $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0,235 г NaDDC) растворяли в 50 мл дистиллированной воды. Белый осадок комплекса цинка, выпадающий при перемешивании полученного раствора, отфильтровывали на вакуумном насосе, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 100–110°C. Хранили полученный продукт в бюксе при комнатной температуре. Комплекс $\text{Zn}(\text{DDC})_2$ имеет белую окраску, в хлороформе растворяется быстро, устойчив в течение длительного времени при хранении в темном месте. Для получения базовых растворов навеску комплекса (0,0209 г) растворяли в 5 мл хлороформа для получения концентрации 0,0115 М. Приготовление рабочего раствора реагента проводили непосредственно перед началом эксперимента. Для получения рабочей концентрации $4,6 \times 10^{-5}$ М 40 мкл базового раствора реагента растворяли в 10 мл хлороформа. Спектр поглощения диэтилдитиокарбамината цинка в хлороформе соответствует ли-

тературным данным [7]. Длину волны индуцирующего лазера (λ_e) для термолинзовых исследований выбирали на основании спектральных характеристик диэтилдитиокарбамината меди(II) и характеристики термолинзового спектрометра, она составила 514,5 нм.

Методика 1. Определение меди в экстракционно-термолинзовом варианте. Построение градуировочного графика по диэтилдитиокарбаминату меди(II) в диапазоне концентраций от 2×10^{-7} до $1,5 \times 10^{-5}$ М проводили следующим образом: рабочий раствор нитрата меди ($2,5 \times 10^{-5}$ М, от 20 мкл до 1,5 мл) разбавляли дистиллированной водой (доводили объем до 3 мл), затем приливали рабочий раствор диэтилдитиокарбамината Zn в хлороформе и проводили экстракцию комплекса в течение 2 мин. Через 40 мин после расслоения фаз водную фазу удаляли и измеряли термолинзовый сигнал органической фазы ($P_e = 60$ мВт, $\lambda_e = 514,5$ нм). Остаточную концентрацию меди(II) в водной фазе определяли методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии.

Методика 2. Исследование комплексообразования и экстракции в отсутствие механического перемешивания. В кварцевую кювету с длиной оптического пути 1 см помещают 1,4 мл дистиллированной воды, затем 1,4 мл хлороформа, содержащего диэтилдитиокарбамината цинка ($4,6 \times 10^{-5}$ М). Фазы не

перемешивают, а луч лазера проходит через органическую фазу на определенном расстоянии до границы раздела фаз. С помощью микропипетки добавляют в водную фазу от 20 до 200 мкл рабочего раствора меди(II) с концентрацией 1×10^{-3} М. Регистрируют термолинзовый сигнал органической фазы в течение 20 мин при длине волны $\lambda_e = 514,5$ нм и мощности индуцирующего излучения $P_e = 60$ мВт.

Методика 3. Исследование кинетики диффузионного переноса диэтилдитиокарбамината меди(II) в органической фазе. В кварцевую кювету с длиной оптического пути 1 см помещают 1,4 мл дистиллированной воды, затем 1,4 мл хлороформа, содержащего диэтилдитиокарбаминат цинка ($4,6 \times 10^{-5}$ М). Фазы не перемешивают, а луч лазера проходит через органическую фазу. С помощью микропипетки добавляют в водную фазу 20 мкл рабочего раствора меди(II) (1×10^{-3} М). Регистрируют термолинзовый сигнал органической фазы в течение 20 мин в зависимости от расстояния до границы раздела фаз в диапазоне 0–6 мм (длина волны $\lambda_e = 514,5$ нм, мощность индуцирующего излучения $P_e = 60$ мВт).

Параметры развития термолинзового сигнала. Единичное измерение образца представляет аппаратный сигнал образца ϑ , вычисленный из уравнения [11]:

$$\frac{I_p(0) - I_p(\infty)}{I_p(\infty) - I_p(0)}, \quad (1)$$

где $I_p(0)$ – интенсивность зондирующего излучения в отсутствие термолинзы (при закрытой шторке модулятора); $I_p(\infty)$ – интенсивность зондирующего излучения при полном развитии термолинзы (полностью открытая шторка модулятора). В качестве аналитического термолинзового сигнала использовали величину [11, 12]

$$\theta = 2,303 E_0 P_e A, \quad (2)$$

где P_e – мощность излучения, индуцирующего термолинзу (Вт); A – оптическая плотность образца (среды); E_0 – фактор увеличения чувствительности термолинзового сигнала по сравнению с традиционной спектрофотометрией для единичной мощности индуцирующего излучения

$$E_0 = \frac{dn/dT}{\lambda_e k} \quad (3)$$

Здесь λ_e – длина волны индуцирующего лазера, dn/dT – температурный градиент показателя преломления, k – коэффициент теплопроводности. Взаимо-

связь аналитического (θ) и аппаратного (ϑ) сигналов определяется уравнением

$$\vartheta = (1 - B\theta)^2 - 1, \quad (4)$$

где B – геометрическая константа спектрометра:

$$B = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{2mV}{1 - 2m - V^2}, \quad (5)$$

учитывающая расстояние между перетяжкой зондирующего луча и кюветой с образцом V (в единицах конфокальных расстояний индуцирующего лазера) и соотношение площадей поперечного сечения зондирующего и индуцирующего лучей в образце m [11].

Результаты и их обсуждение

При термолинзовых измерениях в органической фазе кривые развития сигнала характеризуются конвекционными колебаниями с постоянным периодом и достаточно невоспроизводимой амплитудой, что сильно затрудняет измерения. Ранее мы показали, что величина конвекционных колебаний сильно зависит от параметров измерения термолинзового сигнала [14]. Для экспериментов выбраны следующие параметры: время измерения на стадии времяразрешенных экспериментов 300 мс (число точек 100); время измерения стационарной термолинзы 500 мс (число точек 900, поскольку ранее показано, что в этом случае конвекционные колебания термооптического сигнала практически отсутствуют) [14].

Термолинзовые исследования экстракции меди(II) диэтилдитиокарбаминатом цинка в условиях механического перемешивания фаз. Уровень чистоты растворителей и реагентов позволяет не проводить их дополнительной очистки перед термолинзовыми измерениями. Величина термолинзового сигнала контрольного опыта не превышает 0,10, что существенно меньше диапазона изменения термолинзового сигнала за время протекания реакции ($\Delta\theta = 3,5$). Величина сигнала контрольного опыта определяется уровнем чистоты Zn(DDC)_2 в хлороформе, который снижается со временем, поэтому рабочий раствор реагента готовят непосредственно перед проведением измерений.

Оценку метрологических характеристик определения меди(II) диэтилдитиокарбаминатом цинка при использовании экстракционно-термолинзовой методики (методика 1) проводили с помощью градуировочного графика, описываемого уравнением:

$$\theta = (8,97 \pm 0,05) \times 10^5 c - (0,096 \pm 0,007), \quad (6)$$

$$n = 6, P = 0,95, r = 0,998,$$

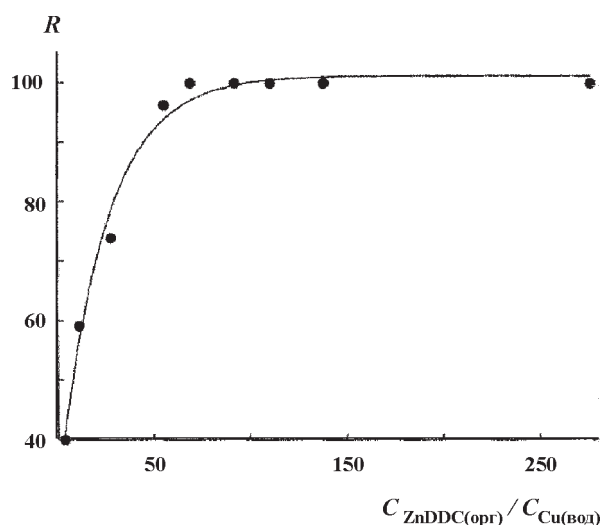


Рис. 1. Зависимость полноты экстракции диэтилдитиокарбамината меди(II) в органическую фазу от соотношения реагент:металл ($l_e = 514,5$ нм; $P_e = 60$ мВт; $c_{\text{Zn(DDC)}_2} = 4,6 \times 10^{-5}$ М)

где c – молярная концентрация меди(II) в органической фазе. Предел обнаружения составил 8×10^{-9} М, что приблизительно в шесть раз ниже, чем при экстракционно-термолинзовом определении меди с помощью диэтилдитиокарбамината натрия [16]. Диапазон определяемых содержаний меди(II) $3,0 \times 10^{-8} - 1,0 \times 10^{-6}$ М. В диапазоне исходных концентраций от 4×10^{-8} до 7×10^{-7} М показано, что остаточная концентрация

меди(II) в водной фазе пренебрежимо мала (степень извлечения 100%). При исходной концентрации 1×10^{-6} М концентрация меди(II) в водной фазе не превышает 3×10^{-8} М. Зависимость количества меди, переходящей в хлороформ, от отношения $c_{\text{(ZnDDC)org}}/c_{\text{(Cu)вод}}$ представлена на рис. 1. Минимальное соотношение реагент:металл, обеспечивающее степень извлечения 100%, составило 60:1.

Исследования массопереноса меди(II) диэтилдитиокарбаминатом цинка. Изучение процессов экстракции и комплексообразования проводили в таких условиях, когда ион металла (меди) находится в водной фазе, а лиганд (диэтилдитиокарбаминат цинка) – в органической. Фазы механически не перемешивали и следили за процессами образования комплекса на границе поверхности раздела фаз, а также его диффузии в глубь органической фазы, измеряя термолинзовый сигнал органической фазы вблизи границы раздела.

Получены зависимости изменения термолинзового сигнала комплекса в органической фазе от концентрации меди(II) в водной фазе (рис. 2). Рост сигнала обусловлен переносом меди(II) через границу раздела фаз и образованием комплекса диэтилдитиокарбамината меди путем замещения цинка в его комплексе. Количество меди, перешедшей в органическую фазу за определенное время (10 мин), определяли из градуировочного графика термолинзового сигнала (1).

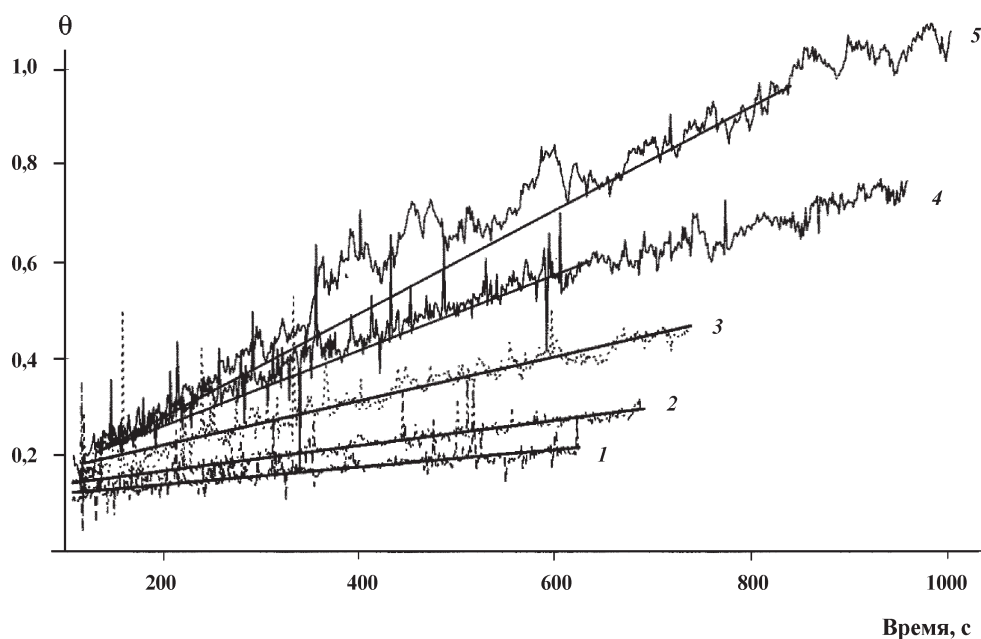


Рис. 2. Зависимость кинетики экстракции меди(II) диэтилдитиокарбаминатом цинка в органическую фазу без механического перемешивания от концентрации меди(II) в водной фазе (М): 1 – $2,8 \times 10^{-5}$, 2 – $4,3 \times 10^{-5}$, 3 – $5,7 \times 10^{-5}$, 4 – $7,1 \times 10^{-5}$, 5 – $1,4 \times 10^{-4}$, $c_{\text{Zn(DDC)}_2} = 4,6 \times 10^{-5}$ ($l_e = 514,5$ нм, $P_e = 60$ мВт, для кривой 5 показана обработка данных)

Для всех исследованных концентраций степень извлечения не превышает 3% (рис. 3).

На скорость образования комплекса меди(II) в хлороформе влияют два процесса: диффузия ионов меди(II) через границу раздела фаз и реакция замещения иона цинка на ион меди(II) в диэтилдителиокарбаминате цинка. Найдено, что преобладание того или другого процесса зависит от исходной концентрации меди(II) в водной фазе (рис. 4). Так, при концентрации меди в водной фазе менее 4×10^{-5} М скорость комплексообразования практически постоянна. Оче-

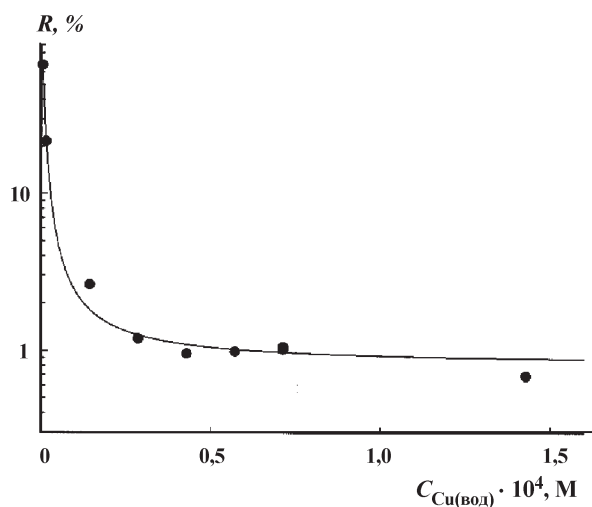


Рис. 3. Зависимость количества меди(II), перешедшего в органическую фазу без механического перемешивания, от исходной концентрации меди(II) в водной фазе через 10 мин после начала экстракции ($l_e = 514,5$ нм; $P_e = 60$ мВт; $c_{Zn(DDC)_2} = 4,6 \times 10^{-5}$ М)

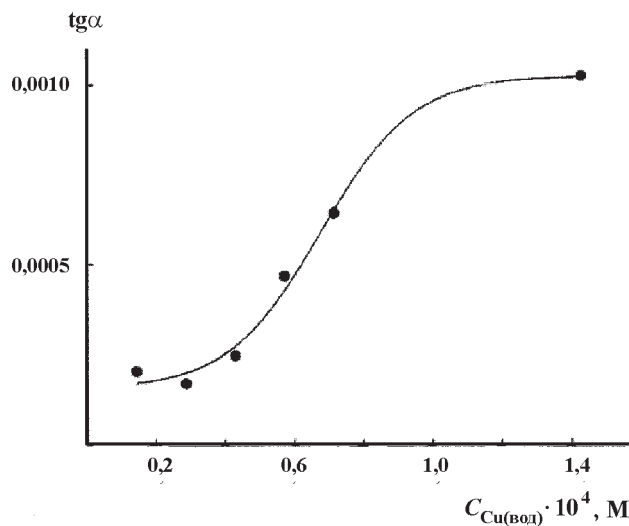


Рис. 4. Зависимость скорости образования диэтилдителиокарбамината меди(II) в хлороформе от концентрации меди(II) в водной фазе ($l_e = 514,5$ нм; $P_e = 60$ мВт; $c_{Zn(DDC)_2} = 4,6 \times 10^{-5}$ М)

видно, что процесс диффузии меди(II) через границу раздела фаз вода–хлороформ является лимитирующим фактором и скорее всего определяется диффузией меди(II) в водной среде к поверхности раздела фаз. При концентрации меди(II) от 4×10^{-5} до 1×10^{-4} М в водной фазе скорость комплексообразования растет пропорционально содержанию меди. Видимо, лимитирующим фактором становится реакция образования комплекса меди(II). Это подтверждается тем, что при больших концентрациях меди(II) скорость

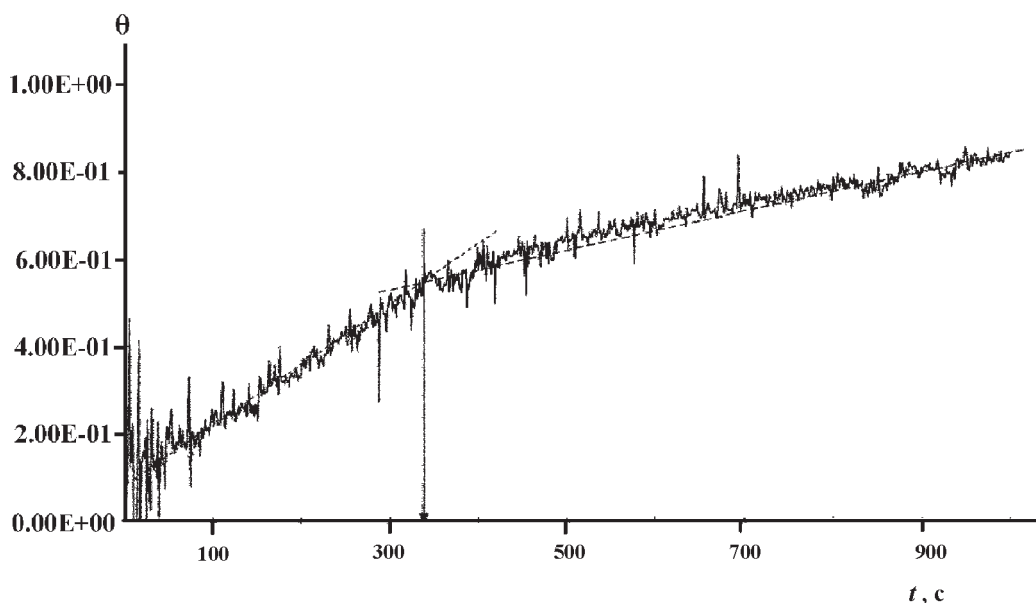


Рис. 5. Временная кривая зависимости термолинзового сигнала диэтилдителиокарбамината меди(II) в хлороформе для расстояния от точки измерения термолинзового сигнала до границы раздела фаз 620 мкм, $c_{Cu,вод} = 7 \times 10^{-5}$ М, $c_{Zn(DDC)_2} = 4,6 \times 10^{-5}$ М; $l_e = 514,5$ нм, $P_e = 60$ мВт

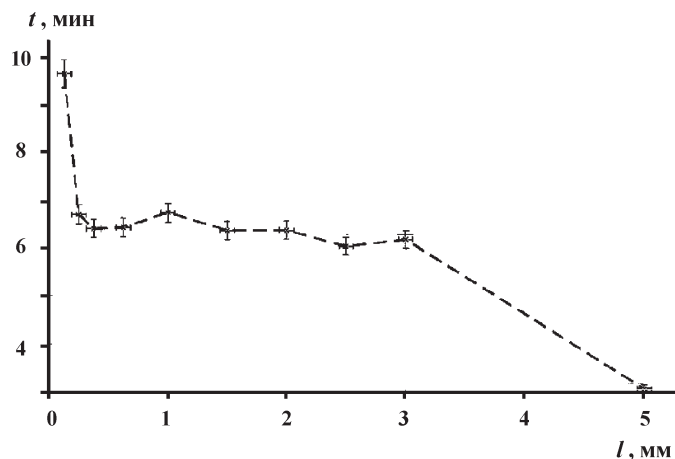


Рис. 6. Зависимость времени изменения скорости на кинетической кривой зависимости термолинзового сигнала от расстояния до границы раздела фаз, $c_{\text{Cu(вод)}} = 7 \times 10^{-5} \text{ M}$; $c_{\text{Zn(DDC)}_2} = 4,6 \times 10^{-5} \text{ M}$; $l_e = 514,5 \text{ нм}$; $P_e = 60 \text{ мВт}$

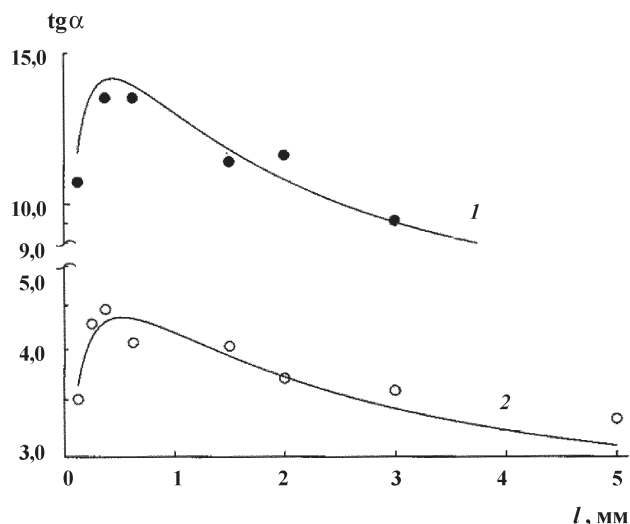


Рис. 7. Зависимость скорости переноса диэтилдителиокарбамината меди(II) в хлороформе от расстояния до границы раздела фаз: 1 – начальный участок кривой (см. рис. 5); 2 – участок кривой после времени t_0 ($c_{\text{Cu(вод)}} = 7 \times 10^{-5} \text{ M}$; $c_{\text{Zn(DDC)}_2} = 4,6 \times 10^{-5} \text{ M}$; $l_e = 514,5 \text{ нм}$; $P_e = 60 \text{ мВт}$)

роста сигнала замедляется вследствие уменьшения соотношения металл:реагент.

Исследование диффузии диэтилдителиокарбамината меди(II) в органической фазе. Вне зависимости от расстояния до границы раздела фаз (l) кривые функции сигнала от времени имеют вид, представленный на рис. 5 (линейный рост на начальном участке кривой и уменьшение скорости через определенное время t_0). Время перехода от большей скорости к меньшей (t_0) практически одинаково для измерений при $l = 0,2\text{--}3,0 \text{ мм}$ и составляет $6,6 \pm 0,2$

мин (рис. 6). На основании того, что время t_0 не зависит от точки измерения, резонно предположить, что ход кривых объясняется кинетикой образования диэтилдителиокарбамината меди. Для проверки этого, мы рассчитали константу скорости образования диэтилдителиокарбамината меди по реакции меди с диэтилдителиокарбаминатом цинка по уравнению

$$k_1 \frac{\beta_{\text{Cu(DDC)}_2}}{\beta_{\text{Zn(DDC)}_2}} k_{-1} \quad (7)$$

Здесь $\beta_{\text{Cu(DDC)}_2}$ и $\beta_{\text{Zn(DDC)}_2}$ – константы устойчивости соответствующих диэтилдителиокарбаминатов (использованы значения $\lg \beta_{\text{Cu(DDC)}_2} = 12,6$ [16] и $\lg \beta_{\text{Zn(DDC)}_2} = 11,4$ [17]), k_{-1} – константа скорости реакции разложения диэтилдителиокарбамината меди, равная $0,03 \text{ мин}^{-1}$ [16]. Расчет по уравнению (7) позволяет получить значение $k_1 = 0,6 \text{ мин}^{-1}$, при этом степень закомплексованности меди в момент времени t_0 составляет $95 \pm 2\%$. Таким образом, характер начального участка кривой на рис. 5 объясняется совместным вкладом реакции образования диэтилдителиокарбамината меди и диффузии образовавшегося комплекса в глубь органической фазы, а начиная с момента времени t_0 скорость определяется только процессом диффузии.

Последнее утверждение подтверждается ходом зависимости скорости роста сигнала диэтилдителиокарбамината меди(II) в органической фазе от расстояния до границы раздела фаз для обоих участков кривых (рис. 7). Зависимость тангенса угла наклона второго участка кривой на рис. 5 согласуются с расчетами по уравнению Фика:

$$c(x,t) = \frac{c_0}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right), \quad (8)$$

где x – координата, вдоль которой происходит диффузионный массоперенос (нормаль по отношению к поверхности раздела), t – время диффузии (с), c_0 – концентрация вещества в начальный момент диффузии (моль/л), D – коэффициент диффузии вещества (в нашей работе использовано значение $5 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$).

Таким образом, процесс диффузии образовавшегося комплекса в органической фазе характеризуется достаточно высокой скоростью и не влияет на образование диэтилдителиокарбамината меди(II). Анализ кривых, представленных на рис. 5, позволил определить максимальное количество меди(II), переходящее в органическую фазу в данных условиях; оно составило 4%.

Метрологические характеристики определения меди. В оптимальных условиях измерения градуировочные графики описываются уравнением:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \alpha &= (7,16 \pm 0,05)c + (0,00005 \pm 0,0001), \\ n &= 10; P = 0,95; r = 0,978, \end{aligned} \quad (9)$$

где c – молярная концентрация меди в водной фазе и

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \alpha &= (1,3 \pm 0,1) \times 10^3 c - (0,0003 \pm 0,001), \\ n &= 10; P = 0,95; r = 0,997. \end{aligned} \quad (10)$$

Предел обнаружения меди составил 2×10^{-7} М (4×10^{-7} М в водной фазе). Графики линейны в диапазоне концентраций меди(II) $2,0 \times 10^{-7}$ – $1,5 \times 10^{-4}$ М. Относительное стандартное отклонение измерений в этом диапазоне не превышает 0,03 ($n = 10$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gessner P.K.* Disulfiram and its Metabolite, Diethyldithiocarbamate. Dordrecht, 1992.
2. Бусев А.И., Бырько В.М., Дикусар А.И. // ЖАХ. 1971. **26**. С. 1380.
3. Тимербаев А.Р., Петрухин О.М. Жидкостная адсорбционная хроматография хелатов. М., 1989.
4. *Torn G.D., Ludwig R.A.* The Dithiocarbamates and Related Compounds. Amsterdam, 1962.
5. Медовар А.М. Пестициды и окружающая среда. М., 1982.
6. Ласлоне Г. Пестициды. М., 1976.
7. Бырько В.М. Дитиокарбаматы. М., 1984.
8. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М., 1971.
9. *Malik A.K., Seidel B.S., Faubel W.* // Pestic. Sci. 1999. **55**. P. 1000.
10. *Alvarez-Rodriguez L., Monferrer-Pons Ll., Esteve-Romero J. S., Garsia-Alvarez-Coque M. C., Ramis-Ramos G.* // Analyst. 1997. **122**. P. 459.
11. *Snook R.D., Lowe R.D.* // Analyst. 1995. **120**. P. 2051.
12. Гришко В.И., Гришко В.П., Юделевич И.Г. Лазерная аналитическая термолинзовая спектроскопия. Новосибирск, 1992.
13. Пахомова С.В., Прокурнин М.А., Черныш В.В., Кононец М.Ю., Иванова Е.К. // ЖАХ. 2001. **56**. С. 1042.
14. Смирнова А.П., Шимко Р.Ю., Прокурнин М.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. **47**. С. 168.
15. Прокурнин М.А., Аброскин А.Г. // ЖАХ. 1999. **54**. С. 460.
16. Смирнова А.П., Черныш В.В., Прокурнин М.А. // ЖАХ. 2004. **59**. С. 480.
17. *Scharff R., Sastri V., Chakrabarti C.* // Anal. Chem. 1973. **45**. P. 413.

Поступила в редакцию 23.06.05

AN INVESTIGATION OF PROCESSES IN TWO-PHASE SYSTEMS USING THERMAL-LENS SPECTROMETRY: EXTRACTION DETERMINATION OF COPPER AS DIETHYLDITHIOCARBAMINATE

A.P. Smirnova, M.A. Proskurnin

(Division of Analytical Chemistry)

Performance parameters of extraction–thermal-lens determination of copper by diethyldithiocarbamate. The minimum reagent-to-metal ratio providing 100% extraction is 60 : 1. The limit of detection of copper is $8 \cdot 10^{-9}$ M. The process extraction of copper(II) with zinc diethyldithiocarbamate without mechanical shaking is considered. The formation rate of the copper(II) chelate in chloroform is affected by two processes: the diffusion of copper(II) ions through the phase interface and the reaction of substitution of zinc ions to copper ions in zinc diethyldithiocarbamate. The dependence of the signal from copper(II) diethyldithiocarbamate in the organic phase on the distance to the interface is studied; it was found that the process of diffusion of the formed complex in the organic phase does not affect its degree of formation. The agreement of the experimental data for the diffusion-dominated section of the kinetic curve with a model based on Fick's equation is shown.