

УДК 543.422:546.681

Воронич О.Г., к.х.н., доц.; Савко Н.І., студ.

## ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ГАЛІЮ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»  
88000 Україна, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46;  
e-mail: voronich\_o@mail.ru

В аналітичній хімії Галію часто доводиться мати справу, головним чином з матеріалами, в яких вміст цього елементу є дуже малий. Тому, як правило, кінцевому визначенню вмісту Галію має передувати його концентрування.

Для визначення мікрокількостей Галію широкого застосування отримали спектрофотометричні та екстракційно-фотометричні методи з використанням комплексних сполук з органічними реагентами [1-5]. Серед органічних реагентів для визначення Галію(III) найчастіше використовуються барвники двох класів – трифенілметанові та родамінові. Проте вони не завжди задовольняють сучасним вимогам. Недоліком таких барвників є їх здатність до полімеризації як у водній, так і в органічній фазах, нестабільність забарвлення екстрактів ускладнює можливість аналітичного використання утворених іонних асоціатів. Високими потенційними можливостями, в порівнянні з іншими основними барвниками, володіють мероціанінові барвники. Вони інтенсивно забарвлені, стійкі до дії світла, окисників і здатні утворювати іонні асоціати (ІА) з багатьма йонами металів. Тому використання такого класу барвників є актуальним і дає можливість розробити високочутливі та селективні методи визначення мікрокількостей Галію в різноманітних об'єктах.

### Експериментальна частина

Для досліджень було використано основний барвник 2-[2-(4-гідроксістирил)]-1,3,3-триметил-3*H*-індолію бромід (ТМІ-С) [6], концентрацією  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> Стандартний розчин ( $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>) Галію готували із точної наважки металічного Галію (спектральної чистоти) розчиненням у  $10\text{ см}^3$

$\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:2). Робочі стандартні розчини меншої концентрації готували відповідним розведенням дистильованою водою із вихідного розчину.

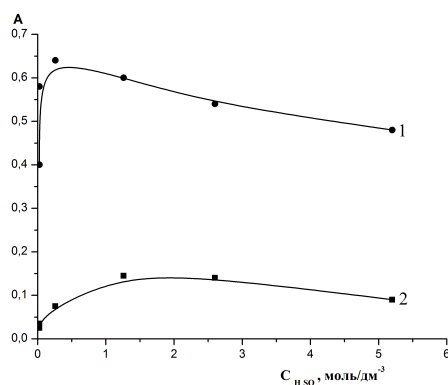
Розчин солі LiCl готували розчиненням відповідної наважки солі в дистильованій воді. Концентрацію LiCl визначали аргентометрично в присутності біхромату калію.

Кислотність середовища створювали за допомогою сульфатної кислоти.

### Результати та їх обговорення

Для дослідження оптимальних умов утворення іонного асоціату Галію з хлорид-іонами та ТМІ-С було вивчено вплив ряду факторів на реакцію комплексоутворення – кислотності середовища, концентрації реагуючих компонентів, природи висолювача, тощо. Нашою метою було створення таких умов, при яких би спостерігалось максимальна екстракція іонного асоціату Галію та мінімальне вилучення простої солі барвника. Як показав експеримент (рис. 1), із збільшенням кислотності середовища спостерігається зменшення екстракції хлоридного комплексу Галію з барвником, що пояснюється протонуванням барвника і переходом його із активної однозарядної форми в малоактивну двозарядну, а тому оптимальне значення аналітичного сигналу досягається при концентрації  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5-0,6 моль/дм<sup>3</sup>.

Значний вклад для досягнення рівноваги комплексоутворення вносить також концентрація галогенід-іону. При збільшенні концентрації LiCl зростає ефективність комплексоутворення і максимальна ефективність досягається при концентрації LiCl  $5,5$  моль/дм<sup>3</sup>. В області більших концентрацій хлорид-іонів проводити дослідження не можливо, так як досягається максимальна розчинність і LiCl викристалізовується.



**Рис. 1.** Залежність оптичної густини ІА Галію від концентрації сульфатної кислоти:  
 $C_{\text{Ga}^{3+}} = 4 \times 10^{-5}$ ;  $C_{\text{R}^+} = 1 \times 10^{-4}$ ;  $C_{\text{LiCl}} = 3,5$  моль/дм<sup>3</sup>;  
 $V_{\text{B}} = V_{\text{орг}} = 5,0$  см<sup>3</sup>;  $\lambda = 440$  нм;  
 1 – розчин ІА; 2 – контрольний дослід.

Для кількісного вилучення ІА Галію та селективності визначення велику роль відіграє підбір певного розчинника або суміші розчинників.

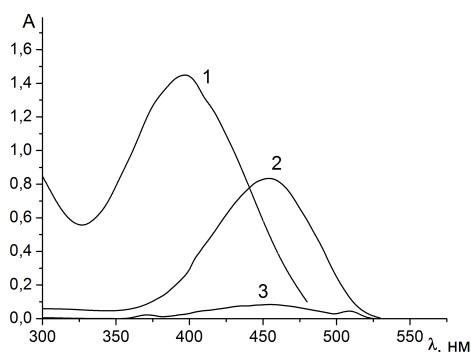
В якості розчинників використовували толуен, хлороформ, ізоамілацетат, бутілацетат, бутанол-1, бензен, гексан, гексиловий спирт, октан, тетрахлорметан. Найкращі результати були отримані при використанні бутілацетату.

Для встановлення оптимальної робочої концентрації  $\text{Ga}^{3+}$ , яку можна визначити у вигляді ІА  $\text{Ga}^{3+}$  з хлорид-іонами і ТМІ-С, було досліджено вплив концентрації  $\text{Ga}^{3+}$  на оптичну густину іонного асоціату і побудовано градувальний графік.

Використовуючи відомі методи (ізо-молярних серій, зсуву рівноваг) [7] встановлено співвідношення компонентів в комплексі, яке складає:  $\text{Ga(III)} : \text{Cl}^- : \text{ТМІ-С} = 1:4:1$ . Можна припустити наступну формулу утвореного ІА:  $[\text{GaCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \times \text{R}$ .

Для розрахунку основних спектрофотометричних характеристик дослідженого ІА Галію були зняті електронні спектри світлопоглинання, що представлені на рис. 2.

На основі одержаних спектрів поглинання іонного асоціату  $\text{Ga(III)}$  були розраховані основні спектрофотометричні характеристики:  $\epsilon_{450} = 6,25 \times 10^{-4}$  (л $\times$ моль<sup>-1</sup> $\times$ см<sup>-1</sup>); рівняння градувального графіка  $y = 0,0008 + 0,0213x$ ; лінійність градувального графіка – до 22,8 мкг/см<sup>3</sup>.



**Рис. 2.** Електронні спектри світлопоглинання:  
 $C_{\text{R}^+} = 1 \times 10^{-4}$ ;  $C_{\text{LiCl}} = 3,5$ ;  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,03$  моль/дм<sup>3</sup>;  
 $V_{\text{B}} = V_{\text{орг}} = 5$  см<sup>3</sup>; 1 – водний розчин барвника, 2 – розчин ІА, 3 – контрольний дослід.

Важливою характеристикою будь-якої методики є її чутливість (межа виявлення) та вибірковість (селективність). Тому вивченню цих властивостей ІА приділяється особлива увага. Вивчено вплив заважаючих іонів на реакцію комплексоутворення. Результати експерименту показали, що визначенню Галію(III) не заважають іони  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

Апробацію розробленої методики було досліджено на зразку напівпровідникового сплаву  $\text{CuGaP}_2\text{S}_6$ . Отримані результати представлені в табл. 1.

**Таблиця 1.** Визначення Галію в напівпровідниковому матеріалі ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Наважка (г)	Знайдено Ga, мкг	$X_c$ , мкг	$S_r$	$x_c \pm \epsilon$
0,1062	27,20 25,20 26,02	26,14	0,04	26,14 $\pm 2,5$

## Висновки

Запропоновано новий мероціаніновий барвник – ТМІ-С для екстракційно-фотометричного визначення Галію. Знайдено оптимальні умови комплексоутворення, досліджено вплив природи органічного розчинника на екстракцію іонного асоціату Галію(III), знято електронні спектри світлопоглинання і обчислені основні спектрофотометричні характеристики утвореного іонного асоціату. Розроблено та апробовано методику

визначення Галію в напівпровідникових матеріалах.

#### Список використаних джерел

1. Базель Я.Р., Киш П.П., Шевчук Л.И. Экстракция и фотометрическое определение галлия в виде хлоридных комплексов стироловым красителем. *Журн. аналит. химии*. 1991, 46(8), 1520–1524.
2. Киш П.П., Букович А.М. Екстракційно-фотометричне визначення галію з вікторією голубою 4R. *Укр. хім. журн.* 1969, 35(12), 1290–1296.
3. Бусев А.И., Скребкова Л.М., Живописцев В.П. Некоторые антипириновые красители как реагенты для фотометрического определения галлия. *Журн. аналит. химии*. 1962, 17(6), 685–692.

4. Воронич О.Г., Базель Я.Р., Студеняк Я.І. Нові аналітичні форми для фотометричного визначення галію. *Матеріали сесії Наукової ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія»*. Ужгород. 2003. С.16-17.
5. Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Делеган-Кокайко С.В. Екстракційно-фотометричне визначення галію та індію. *Укр. хім. журн.* 2010, 76(6), 110–114.
6. Жукова Ю.П., Студеняк Я.І. Протолітичні та спектрофотометричні характеристики 4-гідроксі-стирилових барвників. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2015, 1(34), 60–65.
7. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: *Химия*, 1986. С. 432.

Стаття надійшла до редакції: 25.11.2016.

## EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF GALLIUM

Voronich O.G, Savko N.I.

It is spoken in detail about the complexation in the system Ga (III) - chloride ion – alkali dye TMI-C bromide. It was studied the influence of different factors on the formation of the complex: the acidity of the solution, the concentration of the ligand and the dye, the nature of the solvent. The optimum value of the analytical signal is achieved by using 0.5 - 0.6 mol / dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. It was explored spectrophotometric characteristics of ion associate of Ga(III). The ions of Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> do not interfere to determination of gallium (III). It was elaborated a new method of determining of Ga (III) in semiconductor materials.