

УДК 543:546.420.87

4- ДИМЕТИЛАМІНОФЕНІЛ-4'-МЕТИЛБЕНЗИЛАМІНОФЕНІЛ- АНТИПІРИЛКАРБІНОЛ – НОВИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ БІСМУТУ

Базель Я.Р., Воронич О.Г.

Ужгородський національний університет, 88000, м.Ужгород, вул.Підгірна 46

Для фотометричного чи екстракційно-фотометричного визначення Бісмуту відомо достатньо велике число органічних реагентів [1-3]. Проте найчастіше рекомендується використовувати ксиленоловий оранжевий ($\epsilon_{536} = 1,16 \cdot 10^4$), тіосечовину ($\epsilon_{400} = 4 \cdot 10^3$), дитизон ($\epsilon_{450} = 8 \cdot 10^4$). Загальним недоліком цих реагентів є невисока вибірковість по відношенню до супутніх Бісмуту елементів.

В ряді робіт останніх років показано, що високою чутливістю визначення володіють екстракційно-спектрофотометричні методи визначення Бісмуту, що ґрунтуються на його здатності утворювати з йодид-(бромід-) йонами та основними барвниками інтенсивно забарвлені комплексні сполук – йонні асоціати [5-8]. Проте більшість екстрагентів, що використовуються для вилучення цих сполук в органічну фазу (бензен, толуен) є високотоксичними, а необхідність проведення екстракції (іноді – декількаразової) ускладнює процедуру аналізу.

Метою даної роботи є вивчення оптимальних умов комплексоутворення Бісмуту з йодид-йонами і основним барвником хромпіразолом I (4-диметиламінофеніл-4'-метилбензиламінофеніл-антипірилкарбінол), ХПІ та розробка нової високочутливої, вибіркової, експресної методики безекстракційного спектрофотометричного визначення Бісмуту. Раніше даний барвник був запропонований як високочутливий реагент на цинк, кадмій, аурум, реній, станум та плумбум [9-14].

Експериментальна частина

Вихідний 10^{-2} М розчин Бісмуту готували розчиненням солі $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 0,1 М розчині HNO_3 . Розчин 0,1 М KI готували шляхом розчинення точної наважки препарату кваліфікації “ос.ч.” з додаванням 0,1 г аскорбінової кислоти на 100 мл розчину (для попередження окиснення йодид-йонів). Водні розчини барвника ХПІ готували з препарату, двічі перекристалізованого з метилового спирту. Кислотність розчину створювали за допомогою H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , CH_3COOH або ацетатно-амонійним буферним розчином.

Попередні дослідження показали, що $\text{Bi}(\text{III})$ з йодид-йонами та основним барвником ХПІ в присутності поверхнево-активних речовин (ПАР) утворює стійкі комплексні сполуки типу йонних асоціатів (ЙА), що характеризуються високою інтенсивністю світлопоглинання. На реакцію комплексоутворення значною мірою впливає кислотність розчину та природа кислоти. Оптимальна кислотність розчину спостерігається в інтервалі 1-2 М H_2SO_4 або 2-5 М H_3PO_4 (Рис.1).

На відміну від широкоживаних в аналітичній практиці трифенілметанових барвників ХПІ більш стійкий до дії кислот, що дозволяє проводити реакції в більш кислому середовищі, а це в свою чергу підвищує вибірковість визначення. Хлоридна та ацетатна кислоти мало придатні для створення кислотності середовища, оскільки при їх використанні спостерігається вузький інтервал оптимальної кислотності і мала

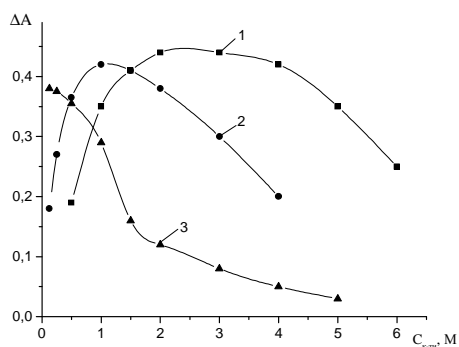


Рис. 1. Вплив природи та концентрації кислоти на комплексоутворення в системі $\text{Bi(III)} - \text{I} - \text{ХПІ}$:

1 - H_3PO_4 , 2 - H_2SO_4 , 3 - HCl .

$3,3 \cdot 10^{-5}$ - Bi(III) , $1 \cdot 10^{-2}$ - I , $1 \cdot 10^{-4}$ - ХПІ моль/л; $5 \cdot 10^{-3}$ % - карбоксиметилцелюлоза.

величина аналітичного сигналу. Із збільшенням концентрації йодид-іонів та барвника оптична густина збільшується; максимальний аналітичний сигнал досягається при створення в розчині концентрації KI та ХП I відповідно 10^{-1} та 10^{-4} М (рис.2).

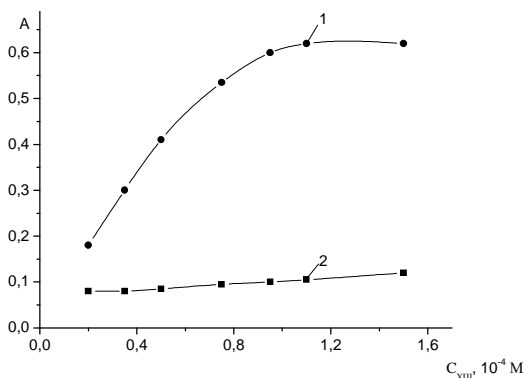


Рис. 2. Вплив концентрації ХПІ на комплексоутворення в системі $\text{Bi(III)} - \text{I} - \text{ХПІ}$:

$3,3 \cdot 10^{-5}$ - Bi(III) , $1 \cdot 10^{-2}$ - I , моль/л; $5 \cdot 10^{-3}$ % - карбоксиметилцелюлоза, 3 моль/л H_3PO_4

1- комплекс; 2- контрольний дослід

Досліджено також вплив концентрації ПАР різної природи на спектрофотометричні характеристики ЙА , утворених йодидними комплексами Бісмуту з ХПІ . Як показав експеримент, найбільш придатними для стабілізації комплексів виявились

неіоногенні ПАР : ОП-7 , ОП-10 , полівініловий спирт та карбоксиметилцелюлоза при концентраціях 0,005 – 0,05%. Механізм дії ПАР в досліджуваній системі може бути наступним. Міцели НПАР в результаті гідрофобних взаємодій сольобілізують частинки ЙА , запобігаючи їх агрегації. Тому число частинок – світлопоглинаючих центрів збільшується у порівнянні з системами, де захисних колоїдів немає. Тобто, під впливом міцел НПАР розчини ЙА наближаються до молекулярної ступені дисперсності. Катіонні (хлорид етонію, хлорид цетилпіридинію) та аніонні (сульфонол, лаурилсульфат) поверхнево-активні речовини виявились малопродатними для стабілізації ЙА . Отримані результати досліджень підтверджують раніше зроблений висновок [10], що такого роду ПАР вступають в конкуруючу взаємодію зі складовими ЙА .

Крім вказаних факторів, важливим є послідовність змішування компонентів. Крім результату отримано, коли стабілізатор вводять в систему перед додаванням барвника. Отримані при такому порядку зливання компонентів розчини прозорі та інтенсивно забарвлені. В електронних спектрах поглинання при різних порядках зливання компонентів спостерігається незначний зсув в положеннях максимумів поглинання (5–10 нм). Це, мабуть, можна пояснити різним ступенем дисперсності системи. Тобто, введення стабілізатора (НПАР) в систему перед барвником сприяє його дезагрегації і покращенню оптичних властивостей комплексів.

Різними спектрофотометричними методами встановлено співвідношення компонентів в системі $\text{Bi(III)} - \text{I} - \text{ХПІ}$, яке рівне 1:4:1. Утворюється типовий йонний асоціат загальної формули $[\text{BiI}_4][\text{ХПІ}]^+$. Константа нестійкості комплексної сполуки, визначена методом розведення Бабко, рівна $8,3 \cdot 10^{-7}$. Максимум поглинання ЙА Бісмуту в присутності різних ПАР знаходиться при 620–635 нм, а реактиву – при 530–560. Молярний коефіцієнт поглинання ЙА при стабілізації його карбоксиметилцелюлозою досягає значень $\epsilon_{620} = 6 \cdot 10^4$. Це дозволяє віднести дану реакцію до високочутливих і контрастних.

Вивчено також вплив сторонніх йонів на реакцію комплексоутворення ЙА Бісмуту. з йодид-іонами та ХПІ. Визначенню не заважають 500-1000 кратні кількості лужних, лужноземельних елементів, Алюміній, Цинк, Манган (II), Нікель, Кобальт, Ферум(II), Хром (III), Галій, Германій, 5-10 кратні кількості Індію, Олова, Цирконію, Стибію (III). Заважаючий вплив 1-5 кратних кількостей Галію (I), Плюмбуму та Феруму (III) приглушують додаванням розчину трилону Б. Щодо аніонів, то не заважають визначенню фториди, хлориди, броміди, нітрати, сульфати, ацетати. Отримані результати дозволили розробити нову високочутливу і селективну методику фотометричного визначення Бісмуту.

Методика визначення Бісмуту.

Досліджуваний розчин, що містить 1-4-мкг Бісмуту вносять в пробірки з притертими пробками, куди додають 0,6 мл 0,1 М розчину KI, 0,5 мл 0,05% розчину карбоксиметилцелюлози, 0,6 мл 10^{-3} М розчину ХПІ, 1,6 мл 3 моль/л H_3PO_4 а тоді доводять загальний об'єм водної фази до 6 мл. Вміст пробірок перемішують і через 1 хв вимірюють оптичну густину розчинів при 620 нм в кюветах з товщиною шару 0,3 см. Кількість Бісмуту знаходять за калібрувальним графіком, побудованим аналогічно. Закон Бера зберігається в межах зміни концентрації бісмуту 0,05-6,00 мкг/см³.

Методика використана для визначення вмісту Бісмуту в зразках напівпровідникових сплавів Cs-Bi-Cl (Br).

Наважку проби (10-50 мг) розчиняють при нагріванні в бідистильованій воді, переносять в мірну колбу на 100 мл і доводять до мітки. Аліквотну частину, що містить 4-20 мкг Бісмуту переносять в пробірки з притертими пробками і далі ведуть аналіз згідно методики визначення, що приведена вище. Правильність аналізу оцінювали методом добавок. Відносне стандартне відхилення при $n=6$ ($P = 0,95$) складає 0,018-0,030.

Висновки

Досліджено оптимальні умови комплексоутворення Бісмуту з йодид-іонами та основним барвником хромпіразолом I (4-диметиламінофеніл-4'-

метилбензиламінофеніл-антипірилкарбінол), ХПІ. Вивчено важливіші спектрофотометричні характеристики утворених сполук в міцелярних розчинах. Розроблено нову методику фотометричного визначення Бісмуту, що використана для аналізу зразків напівпровідникових сплавів.

Література

1. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Применение разнолигандных (смешанных) комплексов в аналитической химии (обзор за 1966-1970 гг.) // Журн. аналит. химии. - 1973.- Т.28, № 4.- С.745-778.
2. Иванов В.М. Применение гетероциклических азосоединений в аналитической химии (обзор) // Журн. аналит. химии. - 1976.- Т.31, № 5.- С.993-1017.
2. Пресняк И.С., Назаренко В.А., Шелихина Е.И., Антонович В.П. Фотометрические методы определения висмута. Одесса. 1988. Рукопись депонир. в ВИНТИ 13.06.88. №4622-1388.-С.1-30.
3. Живописцев В.П., Селезнева Е.А., Липчина А.П., Брагина З.И. Антипириновые красители как аналитические реагенты. 3. Фотометрическое определение цинка //Журн. аналит. химии. - 1966. - Т.21, N1. - С.28-33.
4. Органические реагенты в неорганическом анализе: Пер. с чеш./ Хольцбехер З., Дивиш Л., Крал М. и др.- М.: Мир, 1979. - 752 с.
5. Бусев А.И., Шестидесятная Н.Л., Киш П.П. Комплексообразование и экстракция висмута с иодидом и 1,4-диметил-1,2,4-триазолий-(3-азо-4)-N,N'-диэтиланилином/ //Журн.аналит.химии. - 1972. - Т.27, N2. - С.298-302.
6. Воронич О.Г., Базель Я.Р., Балог Й.С., Студеняк Я.І. Екстракційно-фотометричне визначення вісмуту з бромід-іонами і ціаніновим барвником // Укр. хім. журн. -1997. -Т.63, N4. - С.33-36.
- 7.Шестидесятная Н.Л., Киш П.П., Меренич А.В. Исследование комплексообразования и экстракции йодовисмутата метилового зеленого // Журн. аналит. химии. - 1970. -Т.25. -№8. С.1547-1549
8. Багдасаров К.Н., Шемелева Г.Г., Чечушкова Н.Е., Шелепин Н.Е. Экстракционно-фотометрическое определение висмута в сплавах на основе алюминия// Завод. лабор. -1984.- Т.50, №7.- С.6-7.
9. Живописцев В.П., Селезнева Е.А., Липчина А.П., Брагина З.И. Антипириновые красители как аналитические реагенты. 3. Фотометрическое

определение цинка //Журн. аналит. химии. - 1966. - Т.21, N1. - С.28-33.

10. Живописцев В.П., Челнокова М.Н. Антипириновые красители как аналитические реагенты. 2. Фотометрическое определение кадмия //Журн. аналит. химии. - 1963. - Т.18, N6. - С.717-720.

11. Иванов В.М., Юрченко Н.Н., Нестеренко В.Н. Антипириновые красители как экстракционно-фотометрические реагенты на золото //Журн. аналит. химии. - 1982. - Т.37, N7. - С.1193-1200.

12. Бусев А.И., Огарева М.Б. Антипириновые красители как реагенты на семивалентный рений

//Журн. аналит. химии. - 1966. - Т.21, N5. - С.574-583

13. Живописцев В.П., Селезнева Е.П., Минина В.С., Брагина З.И. Антипириновые красители как аналитические реагенты. 5. Фотометрическое определение олова //Журн. аналит. химии. - 1971. - Т.26, N4. - С.761-765.

14. Киш П.П., Базель Я.Р., Зикань К.И. Фотометрическое определение свинца хромпиразолом I // Журн. аналит. химии. - 1986. - Т.41. - №6. - С.1061-1066

2-DIMETHYLAMINOPHENYL-4-METHYLBENZYLAMINOPHENYL-ANTYPIRYLCARBONYL - A NEW REAGENT FOR SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF BISMUTH

Bazel Y.R., Voronych O.G.

The complex formation of bismuth with thiocyanate and basic dye 4-dimethylaminophenyl-4-methylbenzylaminophenyl-antypirylcarbonyl have been studied. The main chemical-analytical characteristics of ion pair have been determined. The new method photometric determination of bismuth with thiocyanate and basic dye 4-dimethylaminophenyl-4-methylbenzylaminophenyl-antypirylcarbonyl is propose.