

УДК 543.064:546.87

ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ІНДІЮ(III)

Воронич О.Г., Лавра В.М.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

Для визначення мікрокількостей індію широкого застосування отримали фотометричні та екстракційно-фотометричні методи з використанням комплексних сполук з органічними реагентами, які дозволяють вдосконалювати старі, створювати нові методи аналізу, а також розробляти прості, точні і дешеві методи визначення індію [1-3]. Введення органічних сполук в практику фотометричного визначення індію дозволило підвищити чутливість реакції і її вибірковість. Серед органічних реагентів для визначення індію(III) найчастіше використовуються барвники двох класів – трифенілметанові та родамінові. Проте вони не задовільняють 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 [4-12]. Високими потенційними можливостями, в порівнянні з іншими основними барвниками (ОБ), володіють ціанінові барвники, похідні 1,3,3-триметил-3Н-індолю [4, 5]. Вони інтенсивно забарвлені, стійкі до дії світла, окисників і здатні утворювати іонні асоціати (ІА) з багатьма йонами металів. Тому, розробка високочутливих і селективних методів визначення мікрокількостей індію є актуальним і перспективним завданням.

Мета роботи полягає в пошуку умов перебігу реакції комплексоутворення Індію з галогенід-іонами та ціаніновим барвником 2-(*n*-метоксістирил)-1,3,3-триметил-3Н-індолю бромідом, використання вивчених ІА як ефективних аналітичних форм для

екстракційно-фотометричного визначення Індію(III).

Експериментальна частина

Вихідний 10^{-2} М розчин індію готували із точної наважки металічного Індію спектральної чистоти розчиненням у сульфатній кислоті. Робочі стандартні розчини готували відповідним розведенням дистильованою водою із вихідного розчину. Розчин LiBr готували розчиненням точної наважки солі в дистильованій воді. Концентрацію LiBr визначали аргентометричним методом. 10^{-3} М розчин барвника 2-(*n*-метоксістирил)-1,3,3-триметил-3Н-індолю броміду (*n*-MIB бромід) готували із точної наважки очищеного методом перекристалізації барвника.

Результати та їх обговорення

Барвники, які використовуються у даному методі є дуже зручними у використанні, так як стійкі до впливу зовнішнього середовища. Барвник *n*-MIB бромід – жовто-оранжевого кольору кристалічна речовина, розчинна у воді. Водні розчини його стійкі у часі, в спектрах поглинання спостерігається інтенсивна смуга при $\lambda = 440$ нм.

Для створення кислотності середовища використовували сульфатну кислоту. Концентрацію кислоти визначали кислотно-основним титруванням в присутності індикатору метилового червоного. Концентрація водневих іонів є одним із найбільш важливих факторів, які визначають

рівновагу утворення потрійного комплексу. Нашою метою було створення таких умов, при яких би спостерігалось максимальна екстракція іонного асоціату індію та мінімальне вилучення простої солі барвника. Комплекс індію вилучається при 4,34 - 5,56M H_2SO_4 . Найбільша різниця оптичних густин екстракту комплексу і «холостого» досліджу спостерігається при 5,56 M H_2SO_4 . Результати досліджень приведені на рис. 1.

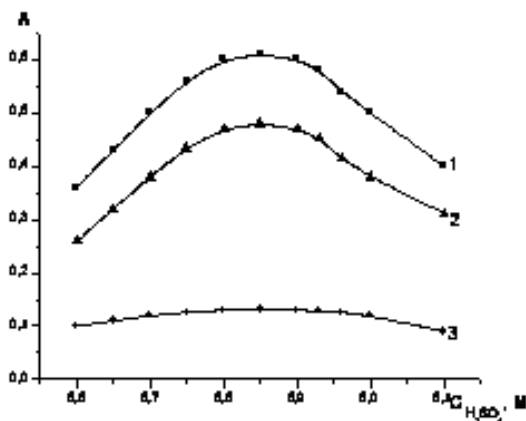


Рис. 1. Вплив кислотності середовища на комплексоутворення ІА Іn(III) з бромід-іоном та з *n*-МІС бромідом: $C_{In(III)} = 2 \times 10^{-5}$ M; $C_{R^+} = 1 \times 10^{-4}$ M; $C_{LiBr} = 1,4$ M; $V_B = V_{орг} = 5$ мл; КФК-2; $\lambda = 440$ нм; $l = 0,5$ см; екстрагент – толуен; 1 – комплекс, 2 – $\Delta A = A_k - A_x$, 3 – «холостий» дослід.

Із збільшенням кислотності середовища 6M H_2SO_4 і більше спостерігається зменшення екстракції бромідного комплексу індію з *n*-МІС, що пояснюється протонізацією реактиву і переходом його із активної однозарядної форми в малоактивну двохзарядну.

Вплив концентрації бромід-іону на комплексоутворення та екстракцію іонного асоціату індію вивчали при оптимальній кислотності середовища. Одержані результати приведені на рис. 2, з якого видно, що при збільшенні концентрації LiBr збільшується і ступінь вилучення ІА індію, максимальні значення досягаються при концентрації LiBr, яка становить 1,37 M. В області більших концентрацій бромід – іонів проводити дослідження не можна, так як досягається максимальне значення розчинності і LiBr випадає в осад.

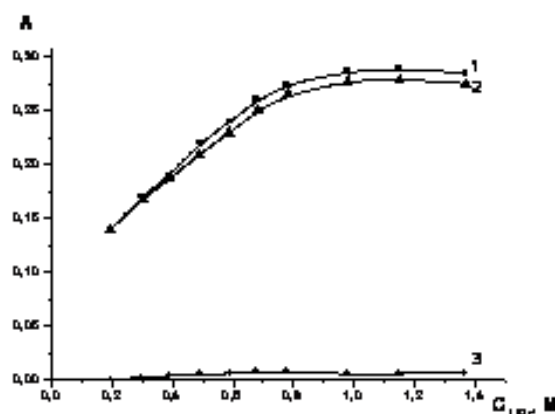


Рис.2. Вплив концентрації бромід-іонів на комплексоутворення ІА Іn(III) з бромід-іоном та з *n*-МІС бромідом: $C_{In(III)} = 2 \times 10^{-5}$ M; $C_{R^+} = 1 \times 10^{-4}$ M; $C(H_2SO_4) = 5,9$ M; $V_B = V_{орг} = 5$ мл; КФК – 2; $\lambda = 440$ нм; $l = 0,5$ см; екстрагент – толуен; 1 – комплекс, 2 – $\Delta A = A_k - A_x$, 3 – «холостий» дослід.

Для вивчення впливу концентрації барвника на комплексоутворення та екстракцію була поставлена серія дослідів, в яких змінювали концентрацію барвника в межах від 2×10^{-5} M до 1×10^{-4} M при оптимальних умовах кислотності середовища та концентрації бромід-іону. Максимального значення аналітичного сигналу досягається при концентрації реагенту 1×10^{-4} M.

В якості розчинників використовували толуен, пара-ксілол, хлороформ, ізоаміловий етер ацетатної кислоти, бутанол-1, бензен, гексан, гексиловий спирт, октан. тетрахлорметан.

Закон Ламберта-Бугера-Бера виконується в межах з 5,7 до 22,8 мкг In^{3+} .

По результатам досліджень методом ізомольарних серій та зсуву рівноваг, було знайдено співвідношення компонентів в комплексі, яке складає: $In(III) : Br^- : n-MIC = 1:4:1$.

Для встановлення оптимальних довжин хвиль, при яких спостерігається максимум світлопоглинання екстрактів ІА та розрахунку основних спектрофотометричних характеристик були знято їх спектри світлопоглинання. Важливою характеристикою будь-якої методики є її чутливість (межа виявлення) та вибірковість (селективність). Тому вивченню цих властивостей ІА приділяється особлива увага. Вибірковість методики визначається цілим

рядом факторів (природа та концентрація реагенту, кислотність середовища, природа органічного розчинника). Чутливість визначається інтенсивністю забарвлення розчинів ІА, що залежить від природи ЦБ.

Кількісним критерієм вибірковості методики може служити фактор селективності – максимальне співвідношення концентрацій стороннього компонента до компонента, який визначають і при якому спостерігається незначне, але постійне відхилення значення оптичної густини ІА в порівнянні із стандартним розчином, в якому сторонні компоненти відсутні. Вивчалось вплив різних заважаючих іонів. Досліди проводили в оптимальних умовах комплексоутворення. Вивчали вплив заважаючих іонів: купруму, цинку, магнію, платини(II), мангану(II), феруму(II), бісмуту, галію, алюмінію, платини(IV), мангану(VII), ауруму, рутенію, родію, деяких аніонів-фторид, хлорид, йодид, HPO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, а також лимонної і аскорбінової кислоти, сечовини. Визначенню заважають такі іони: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Pt^{4+} , NO_3^- .

Фотометричне визначення індію в напівпровідникових матеріалах

Для дослідження було вибрано зразки напівпровідникових сплавів складу: $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$, CuInP_2S_6 .

Наважку проби (0,10565 г) розчиняли в 3 мл концентрованої HNO_3 . Випарювали, а потім додавали 5 мл H_2SO_4 (1:1) і знову випарювали, розчиняли солі водою і знову випарювали до вологих солей. Перенесли солі в мірну колбу місткістю 50 мл. Відбирали аліквоту 5 мл досліджуваного розчину в колбу на 50 мл і доводили об'єм до мітки дистильованою водою. Визначення проводили наступним чином: відбирали аліквотну частину досліджуваного розчину, добавляли 0,7 мл 1,4 М LiBr , 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М розчину барвника, 3,4 мл H_2SO_4 (1:1); об'єм водної фази доводили дистильованою водою до 5 мл. Екстракцію проводили 5 мл толуену, екстрагуючи протягом 2 хв. Вимірювали оптичну густину і по градуальному графіку знаходили вміст індію в досліджуваних зразках. Результати досліджень представлені в табл. 1.

Таблиця 1. Визначення Індію в напівпровідниках ($n=3$, $t_\alpha=4,30$, $\alpha=0,95$.)

Досліджувана сполука	Наважка (г)	Знайдено In (мкг)	X_c	S_r	$x_c \pm \varepsilon$
$\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$	0,10565	36,40	36,70	0,028	$36,70 \pm 2,58$
		35,90			
		37,90			
CuInP_2S_6	0,10625	27,20	26,14	0,038	$26,14 \pm 2,50$
		25,20			
		26,02			

Висновки

В результаті виконання роботи було досліджено процеси комплексоутворення та екстракції бромідного комплексу Індію (III) з барвником 2-(*n*-метоксітирил)-1,3,3-триметил-3Н-індолю броміду (*n*-МІС бромід). Досліджено вплив кислотності середовища, концентрації бромід-іонів та встановлено оптимальні умови за яких можливе максимальне вилучення іонів Індію(III). Вивчено вплив заважаючих іонів на реакцію комплексоутворення. На основі отриманих результатів розроблено новий

метод визначення Індію в напівпровідникових матеріалах.

Література

1. Ляликов Ю.С., Радауцан С.И. Аналитическая химия полупроводников. – К.: Штиинца, 1975. – С. 116-117.
2. Яценко С.П. Индий: свойства и применение. – М.: Наука, 1987. – 255 с.
3. Шека И.А., Шека З.А. Галогениды индия и их координационные соединения. – К.: «Наукова думка», 1981. – 300 с.
4. Базель Я.Р., Студеняк Я.И., Киш П.П. Состояние цианиновых красителей на основе 1,3,3-

триметил-3Н-индолия в водных и водно-органических средах // Журн. аналит. химии. – 1993. – т. 48, № 3. – С. 631-641.

5. Базель Я.Р., Кормош Ж.А., Толмачев А.А. Состояние в водных растворах и химико-аналитические свойства полиметиновых производных индолия – стиролов и карбоцианинов // Журн. аналит. химии. – 2002. – т. 57, № 2. – С. 144-150.

6. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. – М.: Химия, 1979. – С. 163-167.

7. Бабко А.К., Киш П.П. Спектрофотометрическое исследование реагентов для определения индия // Журн. аналит. химии. – 1962. – т. 17. – С. 693-700.

8. Воронич О.Г. Екстракція та фотометричне визначення Індію у вигляді бромідних комплексів з 5-нітро-астрафоксином // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія». – 1997. – Вип. 2. – С. 19-21.

9. Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей. – М.: Наука, 1970. – С. 135-137.

10. Вэй Цинь, Ду Бинь, Чжан Хуэй, Ли Янь, Ли Цзайцунь. Экспрессное флуориметрическое

определение микроколичеств индия(III) в среде микроэмульсий после концентрирования и разделения с помощью сульфогидрил-декстранового геля // Журн. аналит. химии. – 2005. – т. 60, № 9. – С. 979-984.

11. Способ экстракционного концентрирования индия: А.с. 479018 СССР, М.К. С01G15/00 П.П. Киш, И.И. Погойда, И.И. Зимомря (СССР). – №1897161/23-26. Заявлено 26.03.73; Опубл. 30.07.75, Бюл. № 28. – 2 с.

12. Дубенская Л.О., Левицкая Г.Д., Поперечная Н.П., Тymoшук С.В., Копоть О.В. Вольтамперометрическое восстановление комплексных соединений In(III) с эриохромовым красным В // Журн. аналит. химии. – 2005. – т. 60, № 11. – С. 1182-1186.

13. Бельшева Т.В., Казачков Е.А., Гутман Э.Г. Газочувствительные свойства пленок In₂O₃ и Au. In₂O₃ для определения монооксида углерода в воздухе // Журн. аналит. химии. – 2001. – т. 56, № 7. – С. 759-761.

14. Бельшева Т.В., Боговцева Л.П., Казачков Е.А., Серебрякова Н.В. Газочувствительные свойства пленок на основе In₂O₃ как сенсоров NO₂ // Журн. аналит. химии. – 2003. – т. 58, № 6. – С. 646-651.

EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF INDIUM(III)

Voronich O.G., Lavra V.M.

The possibility of extraction-photometric determination of indium(III) has been investigated. Optimal conditions for the formation of ion associates with polymethine dye have been studied. The influence of interfering ions has been investigated. The new method for determination of indium(III) in semiconductor materials has been developed.