

УДК 543.422.3:(546.681+546.682)

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Ga(III) ТА In(III) У ВИГЛЯДІ ЇХ ІОННИХ АСОЦІАТІВ В ПРИСУТНОСТІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Делеган-Кокайко С.В., Сухарев С.М., Сухарева О.Ю.

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

Широке застосування галію та індію в техніці зумовлена тим, що за рахунок особливих фізико-хімічних властивостей, варіюванням їх кількості в технічних об'єктах, зокрема сплавах, можна змінювати фізико-механічні та інші властивості цих об'єктів. Тому контроль вмісту галію та індію в цих зразках є завжди актуальним.

Для контролю вмісту галію та індію застосовуються різні методи аналізу, зокрема електрохімічні, атомно-абсорбційної спектроскопії, спектроскопічні, тощо [1-10]. В аналітичній хімії цих елементів особливу роль відіграють спектроскопічні методи аналізу з використанням органічних реагентів. Так, для визначення галію широко використовуються такі органічні реагенти як основні барвники [11-14], похідні флуорону [15-17] та інші [18-21]. Для визначення індію застосовується аналогічний асортимент фотометричних реагентів [22-25]. В той же час, жоден аналітичний органічний реагент не є специфічним до іонів Ga(III) та In(III), тому пошук нових аналітичних форм для їх визначення є актуальним.

Метою даної роботи є вивчення умов утворення іонних асоціатів (ІА) Ga(III) та In(III) з бензоїлгідразоном саліцилового альдегіду (БГСА) та основним барвником хлоридом 1,3,3-триметил-2-[(Е)-3-(1,3,3-триметил-2,3-дигідроген-1Н-2-індолініліден)-1-пропеніл]-3Н-індолю (комерційна назва реагенту – астрафлорин FF, АФ) в присутності поверхнево-активних речовин, а також розробка методик спектроскопічного визначення Ga(III) та In(III) в технічних зразках.

Реагент БГСА знайшов використання для спектроскопічного та екстракційно-фотометричного визначення алюмінію [26-28] у вигляді його ІА з основними

барвниками, а також для екстракційно-фотометричного визначення галію(III) [29, 30]. Заміна стадії екстракції, яка передбачає використання токсичних органічних розчинників і є рівноважним процесом, на солубілізацією колоїдною системою дозволить розробити більш просту у виконанні методику спектроскопічного визначення Ga(III) та In(III).

Експериментальна частина

Вихідні стандартні розчини іонів галію(III) та індію(III) (0,1 М) готували розчиненням точної наважки високочистих металів (марки В-4) в розведеній сульфатній кислоті, розчини менших концентрацій (0,001-0,0001 М) – відповідним розведенням вихідних безпосередньо перед дослідженням.

У роботі застосовували комерційний препарат астрафлорину (хлоридна сіль). Використовували водний (0,001 М) розчин АФ, який готували розчиненням точної наважки барвника.

Реагент БГСА використовувався у вигляді 0,02-0,001 М розчину в диметилформаміді (ДМФА), який одержували шляхом розчинення точної наважки реагенту в розчиннику.

В роботі використовували спектроскопічний Specord M-40, фотоелектроколориметр КФК-3, рН-метр ОР-211/1. Всі реагенти мали кваліфікацію не нижче ч.д.а.

Результати та їх обговорення

Попередні дослідження показали, що в нейтральному та слаболужному середовищі іони Ga(III) та In(III) взаємодіють з БГСА та АФ, з утворенням ІА, який з часом випадає в осад. Для стабілізації забарвлення розчинів ІА Ga(III) та In(III) з досліджуваними

реагентами доцільне використання неіоногенних поверхнево-активних речовин (НПАР). Серед НПАР нами досліджені карбоксиметилцелюлоза (КМЦ), ОП-10, полівініловий спирт (ПВС), крохмаль (КХ), желатин (ЖТ), поліетиленгліколь (ПЕГ-115).

Природа стабілізуючих НПАР значно впливає на спектрофотометричні характеристики розчинів ІА Ga(III) та In(III). Як приклад, на рис. 1, представлені спектри світлопоглинання ІА Ga(III) з БГСА та АФ в присутності деяких НПАР.

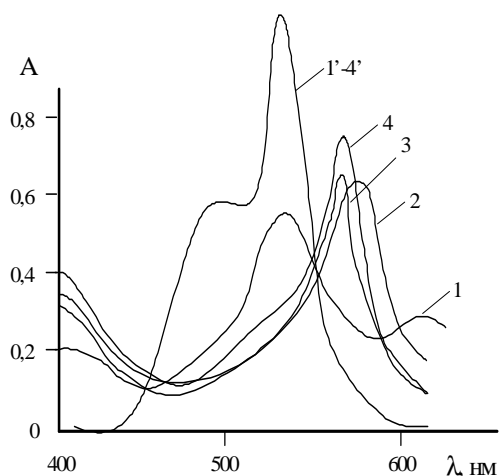


Рис. 1. Світлопоглинання розчинів ІА Ga(III) з БГСА та АФ в присутності НПАР:

$C_{Ga}=2 \times 10^{-5}$ М; $C_{БГСА}=2 \times 10^{-4}$ М; $C_{АФ}=3 \times 10^{-5}$ М;
 $pH=8,3$; $l=0,3$ см; 1 – без НПАР, 2 – 0,005% КХ;
 3 – 0,006% КМЦ та ПВС; 4 – 0,006% ОП-10;
 1'-4' – відповідні контрольні досліді.

З рис. 1 видно, що у відсутності НПАР спостерігається найбільш контрастна кольорова реакція, але забарвлення не стійке в часі. Додавання до системи НПАР призводить до зростання оптичної густини розчинів ІА Ga(III) з БГСА та АФ та стійкості забарвлення в часі, проте спостерігається зменшення контрастності реакції. Механізм стабілізуючої дії НПАР можна пояснити адсорбцією молекул НПАР на поверхні частинок ІА, що призводить до гідрофілізації їх поверхні і, солюбілізацією в колоїдному середовищі [31]. Розбіжність в максимумах світлопоглинання розчинів ІА Ga(III) з БГСА та АФ при використанні різних НПАР зумовлена, очевидно, різною дисперсністю колоїдної системи [32].

Концентрація НПАР, яка необхідна для ефективною стабілізації розчинів ІА Ga(III) та In(III) з досліджуваними реагентами, визначається їх індивідуальними властивостями. Як правило, з підвищенням концентрації НПАР оптична густина розчинів ІА металів зростає і досягає максимуму. При подальшому підвищенні концентрації НПАР (вище критичної концентрації міцелоутворення), поглинання розчинів ІА зменшується і випадає осад. Концентрація НПАР практично не впливає на світлопоглинання розчинів реагентів.

Визначено оптимальну концентрацію НПАР для спектрофотометричного визначення Ga(III) та In(III) у вигляді їх ІА з БГСА та АФ. Результати дослідження представлені в табл. 1, 2.

Для знаходження оптимальних умов утворення ІА металів з досліджуваними реагентами, досліджено вплив різних факторів (кислотності середовища, концентрації реагентів, вплив концентрації ДМФА, тощо) на оптичну густину розчинів ІА Ga(III) та In(III). Результати дослідження представлені в табл. 1, 2.

Показано, що для ефективного зв'язування Ga(III) та In(III) в ІА достатньо трикратного молярного надлишку БГСА по відношенню до концентрації іонів металів, а також 2-кратного молярного надлишку АФ.

В оптимальних умовах утворення ІА Ga(III) та In(III) з досліджуваними реагентами в присутності НПАР записані спектри світлопоглинання їх водних розчинів, побудовані калібрувальні графіки для спектрофотометричного визначення металів та розраховані основні хіміко-аналітичні характеристики ІА Ga(III) та In(III). Результати представлені в табл. 1, 2.

Данні табл. 1, 2 свідчать, що найбільш контрастною є реакція утворення ІА металів в присутності КХ, проте при зміні різних марок КХ відтворюваність результатів є незадовільною. За ефективністю НПАР можна розташувати в ряд ОП-10 > КМЦ=ПВС > КХ > ЖТ > ПЕГ-115. Найбільш придатним стабілізатором розчинів ІА Ga(III) та In(III) з БГСА та АФ є ОП-10, при якому є найбільше значення молярного коефіцієнту світлопоглинання.

Таблиця 1. Умови утворення та основні хіміко-аналітичні характеристики ІА Ga(III) з БГСА та АФ в присутності НПАР

| НПАР | pH_{opt} | C_{opt} НПАР, % | λ_{max} , нм | | $\epsilon \times 10^4$ | МВВ, мг/дм ³ | ГГ, мг/дм ³ |
|---------|------------|----------------------|----------------------|-----|------------------------|----------------------------|---------------------------|
| | | | реагент | ІА | | | |
| ОП-10 | 6,3-10,5 | 0,006 | 538 | 575 | 10,3 | 0,013 | до 10,5 |
| КМЦ | 6,3-10,5 | 0,006 | 538 | 575 | 8,2 | 0,018 | до 10,5 |
| ПВС | 6,3-10,5 | 0,006 | 538 | 575 | 8,0 | 0,019 | до 10,5 |
| КХ | 6,3-10,5 | 0,005 | 538 | 588 | 9,1 | 0,027 | до 7,0 |
| ЖТ | 6,3-10,5 | 0,01 | 538 | 572 | 7,3 | 0,023 | до 7,0 |
| ПЕГ-115 | 6,3-10,5 | 0,05 | 538 | 582 | 4,9 | 0,035 | до 7,0 |

Примітка. λ_{max} – максимум світлопоглинання водного розчину.

Таблиця 1. Умови утворення та основні хіміко-аналітичні характеристики ІА In(III) з БГСА та АФ в присутності НПАР

| НПАР | pH_{opt} | C_{opt} НПАР, % | λ_{max} , нм | | $\epsilon \times 10^4$ | МВВ, мг/дм ³ | ГГ, мг/дм ³ |
|---------|------------|----------------------|----------------------|-----|------------------------|----------------------------|---------------------------|
| | | | реагент | ІА | | | |
| ОП-10 | 6,7-9,6 | 0,006 | 538 | 575 | 9,1 | 0,025 | до 11,5 |
| КМЦ | 6,7-9,6 | 0,006 | 538 | 575 | 7,3 | 0,028 | до 10,3 |
| ПВС | 6,7-9,6 | 0,006 | 538 | 575 | 7,4 | 0,029 | до 10,3 |
| КХ | 6,7-9,6 | 0,005 | 538 | 588 | 8,5 | 0,035 | до 9,2 |
| ЖТ | 6,7-9,6 | 0,01 | 538 | 572 | 6,7 | 0,037 | до 9,2 |
| ПЕГ-115 | 6,7-9,6 | 0,05 | 538 | 582 | 4,3 | 0,043 | до 9,2 |

Примітка. λ_{max} – максимум світлопоглинання водного розчину.

Слід також зазначити, що поведінка розчинів ІА Ga(III) та In(III) з БГСА та АФ в присутності НПАР є подібною (див. табл. 1, 2), що свідчить про подібні властивості ІА металів та механізм стабілізуючої дії НПАР. Крім того, природа НПАР практично не впливає на оптимальні межі рН утворення ІА Ga(III) та In(III) з БГСА та АФ. Забарвлення розчинів ІА Ga(III) та In(III) з БГСА та АФ в присутності ОП-10 стійке протягом доби.

Катіонні поверхнево-активні речовини (КПАР) мало придатні для стабілізації розчинів ІА Ga(III) та In(III) з досліджуваними реагентами, оскільки вступають в конкуруючу взаємодію із складовими ІА металів, зокрема – витісняють основний барвник АФ з ІА, що призводить до різкого падіння оптичної густини розчинів. Аналогічно, аніонні поверхнево-активні

речовини (АПАР) також мало придатні для стабілізації розчинів ІА Ga(III) та In(III) з БГСА та АФ, адже утворюють ІА з АФ.

Вивчення впливу сторонніх іонів показало, що спектрофотометричному визначенню Ga(III) та In(III) в присутності надлишку реагенту БГСА заважають рівні кількості Al(III), Fe(II, III) та РЗЕ, 100-кратні кількості Cu(II), Mn(II), Ni(II), тощо. Вплив іонів Al(III) та Fe(II, III) можна усунути додаванням насиченого розчину NaF, а взаємний вплив Ga(III) та In(III) усунути неможливо. Тому їх можна визначати, з використанням пропонованих аналітичних форм, лише за умови взаємної відсутності.

На основі проведених досліджень розроблені та апробовані методики спектрофотометричного визначання Ga(III) та In(III) в складних халькогенідах.

Методика визначення Галію(III) та Індію(III) в складних халькогенідах.

Наважку зразку 0,0100-0,0300 г розкладали при повільному нагріванні в суміші HNO_3 та H_2SO_4 . Після розчинення наважки розчини випарювали до «мокрих солей» і, після охолодження, бідистильованою водою кількісно переносять в мірну колбу на 500,0 cm^3 (Якщо досліджується монокристал, де можлива маса наважки складає 1-5 мг, обирають мірну колбу на 50,0 cm^3). Об'єм розчину доводять до мітки.

Аліквоту розчину об'ємом 5,0 cm^3 переносять в градуйовану пробірку з притертим корком, додають 0,2 cm^3 0,02 М розчину БГСА (в ДМФА), 0,3 cm^3 0,001 М водного розчину АФ, 0,6 cm^3 0,1% розчину

ОП-10 і до об'єму 10,0 cm^3 доводять 1 М ацетатним буферним розчином ($\text{pH}=9,0$). Після перемішування розчину через 15 хвилин вимірюють оптичну густину при $\lambda_{\text{max}}=575$ нм в кюветах з товщиною поглинаючого шару 1,0 см відносно контрольного розчину (не містить Ga(III) чи In(III)). Кількість Ga(III) та In(III) знаходять за калібрувальним графіком.

При наявності в досліджуваному зразку алюмінію або феруму до розчинів додають 0,5 cm^3 насиченого розчину NaF (перед додаванням АФ).

Результати спектрофотометричного визначення Ga(III) та In(III) в складних халькогенідах представлені в табл. 3.

Таблиця 3. Результати визначення галію та індію (mg/dm^3) в складних халькогенідах ($n=6$, $P=0,95$)

| Зразок | Ga | | | |
|------------------------------------|-------------|-----------|-------------------------|-------------------------|
| | Розраховано | Введено | Знайдено | Знайдено за [13] |
| AgGaS ₂ | 5,77 | – 2,00 | 5,66±0,12 7,78±0,15 | 5,59±0,23 7,71±0,27 |
| PbGa ₂ S ₄ | 5,87 | – 2,00 | 5,97±0,13 7,75±0,19 | 5,81±0,21 7,93±0,31 |
| Зразок | In | | | |
| | Розраховано | Введено | Знайдено | Знайдено за [33] |
| CuInP ₂ Se ₆ | 6,40 | – 2,00 | 6,38±0,14 8,41±0,17 | 6,27±0,26 8,36±0,29 |
| AgInP ₂ S ₆ | 9,63 | – 1,00 | 9,73±0,21 10,59±0,22 | 9,55±0,34 10,47±0,35 |

Примітка. Наважка зразку складає 0,010-0,030 г. Галій визначали [13] методом атомно-абсорбційної спектрометрії. Індій визначали [33] полярографічним методом..)

Данні табл. 3 свідчать, що пропонувані методики спектрофотометричного визначення Ga(III) та In(III) в складних халькогенідах мають задовільні метрологічні характеристики, а також є простими у виконанні.

Висновки

Вивчено вплив різних факторів на утворення іонних асоціатів Ga(III) та In(III) з бензоїлгідрозоном саліцилового альдегіду та основним барвником астрафлосином в

присутності неіоногенних поверхнево-активних речовин. Розроблені методики спектрофотометричного визначення галію та індію в складних халькогенідах.

Література

1. Дымов А.М., Савостин А.П. Аналитическая химия галлия. – М.: Наука, 1968.
2. Бусев А.И. Аналитическая химия индия. – М.: Изд-во АН СССР, 1958.
3. Бусев А.И., Тинцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. – М.: Химия, 1978.

4. Шевчук И.А., Алемасова А.С., Дмитрук Н.П., Засядько С.В. // Укр. хім. журн. – 1999. – **65**, №7. – С. 51-55.
5. Gong Qi, Xiang-xin, Wei Xiao-ling et al. // Spectroscopy and Spectral Analysis. – 2006. – №6. – P. 1162-1166.
6. Huang Zhen-Zhong, Wu Xin-Xin, Chen Shou-Hui et al. // Chinese J. Spectroscopy Laboratory. – 2006. – № 5. – P. 966-968.
7. Малютина Т.М., Конькова О.В. Аналитический контроль в металлургии цветных и редких металлов. – М.: Металлургия, 1988.
8. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. – М.: Мир, 1980.
9. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971.
10. Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей. – М.: Наука, 1970.
11. Zhou L., Zhang J., Wang D. // Chinese J. Spectroscopy Laboratory. – 2003. – №2. – P. 241-243.
12. Базель Я.Р., Киш П.П., Шевчук Л.И. // Журн. аналит. химии. – 1991. – **46**, №8. – С. 1520-1524.
13. ГОСТ 14657.11-96 Боксит. Методы определения оксида галлия. – Введен в действие с 01.01.99 г.
14. ГОСТ 14048.16-80 Концентраты цинковые. Метод определения галлия. – Введен в действие с 01.07.81 г.
15. Джераян Т.Г., Шкинев В.М., Резник А.М., Митронов А.Н., Карандашев В.К. // Журн. аналит. химии. – 2006. – **61**, №6. – С. 614-619.
16. Джераян Т.Г., Шкинев В.М., Митронов А.Н. // Сб. статей по материалам 1 Всерос. научн. конф. «Химико-аналитические проблемы Центрального региона России». – Орел, 2003. – Т. 1. – С. 59-61.
17. Джераян Т.Г., Шкинев В.М., Резник А.М. и др. // Тез. докл. Всерос. конф. по аналитической химии «Аналитика России». – М., 2004. – С. 349.
18. Нагиев Х.Д., Кулиева Ф.В., Гамбаров Д.Г. // Журн. аналит. химии. – 2007. – **62**, №8. – С. 811-813.
19. Алиева Р.А., Алиева Ф.С., Чырагов Ф.М. // Журн. хим. пробл. – 2005. – №1. – С. 17-19.
20. Алиева Р.А., Алиева Ф.С., Чырагов Ф.М. // Изв. вузов. Цв. металлургия. – 2006. – №3. – С. 24-27.
21. Алиева Р.А., Алиева Ф.С., Чырагов Ф.М. // Вестн. Бакин. ун-та. Сер. естеств. наук. – 2005. – №2. – С. 32-38.
22. Цыганок Л.П., Вакулич А.Н., Соколова О.В. // Укр. хім. журн. – 2000. – **66**, №1-2. – С. 44-46.
23. Нагиев Х.Д., Гамбаров Д.Г., Кулиева Ф.В., Аюбова А.М. // Завод. лаборатория – 2007. – **73**, №3. – С. 18-20.
24. Peng Cui-hong, Xi Chang-sheng, Long Lai-shou, Zeng Mao-hua // J. Instrumental Analysis. – 2004. – №4. – P. 101-103.
25. Алиева Р.А., Алиева Ф.С., Чырагов Ф.М. // Завод. лаборатория – 2006. – **72**, №5. – С.17-19.
26. Сухарев С.Н., Чундак С.Ю. // Химия и технология воды. – 1996. – **18**, № 3. – С. 254-257.
27. Чундак С.Ю., Сухарев С.М. // Журн. аналит. химии. – 1997. – **52**, № 6. – С. 609-614.
28. Chundak S.Yu., Sukharev S.N. // Thesis the 1-st Hungarian-Ukrainian Conf. on Carpathian Euroregion Ecology, Uzhorod. 30 May-2 june 1994, - Uzhorod, 1994. – P. 33.
29. Чундак С.Ю., Боркова С.Г. // Тези доповідей наукової конференції, присвяченої 50-річчю хімічного факультету УжДУ (Ужгород 27 листопада 1996 р.). – Ужгород, 1996. – С. 38-39.
30. Чундак С.Ю., Боркова С.Г. // Тези наукових доповідей конференції професорсько-викладацького складу УжДУ (секція хімічних наук) – Ужгород, 1996. – С. 6.
31. Соломенцева И.М., Кочерга И.И. // Укр. хім. журн. – 1982. – **48**, № 2. – С. 145.
32. Тихонов В.Н., Данилова С.Г. // Журн. аналит. химии. – 1980. – **35**, № 7. – С. 1264.
33. ГОСТ 14048.17-77 Концентраты цинковые. Метод определения индия. – Введен в действие с 01.07.78 г.

THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF Ga(III) AND In(III) AS AN ION-ASSOCIATION COMPLEX IN PRESENCE OF SURFACTANTS

Delegan-Kokajko S.V., Sukharev S.N., Sukhareva O.Yu.

The different factors have been studied for effect on formation of ionic associations of gallium(III) and indium(III) with 1-benzoyl-2-salicylidenehydrazine and basic dye by astrafloksinum in the presence nonionic surfactants. A procedure for spectrophotometric determination of gallium and indium in complex khalkogenides has been developed.