

УДК 543.422.3:546.621

ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АЛЮМІНІЮ**Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Делеган-Кокайко С.В.***Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46.*

Алюміній відноситься до поширених елементів, проте його сполуки негативно впливають на живі організми, в тому числі і на людину [1-4]. Внаслідок високої токсичності сполук алюмінію їх вміст нормується в питних водах [5], харчових продуктах [6], повітрі робочої зони та населених пунктів [4, 7], тощо.

Проведення ефективного моніторингу вмісту сполук алюмінію в різноманітних об'єктах потребує розробки простих і надійних методів і методик його визначення. Електрохімічні методи аналізу та метод атомно-абсорбційної спектроскопії рідко використовуються для визначення алюмінію [8-11], тому найбільшого значення в аналітичній хімії алюмінію відіграють фотометричні методи аналізу [8, 12-19]. Іони алюмінію не мають хромофорних властивостей, тому для його фотометричного визначення використовують лише органічні реагенти, серед яких найбільшого значення мають хромазурол-S, еріохромціанін-R, ксиленоловий оранжевий, алюмінон, тощо [8, 12, 20-24]. Проте жоден із реагентів не є специфічним до іонів алюмінію, тому пошук нових аналітичних форм для фотометричного визначення алюмінію триває.

В роботах [25-31] нами показано, що органічні похідні гідрозину, зокрема ацилгідрозони саліцилового альдегіду та піровиноградної кислоти, є ефективними реагентами для спектрофотометричного та екстракційно-фотометричного визначення алюмінію у вигляді його іонних асоціатів (ІА) з симетричними ціаніновими барвниками. Проте, гідрозони ізомасляної (2-метилпропанової) кислоти як реагенти на алюміній не були досліджені.

Метою даної роботи є вивчення можливості екстракційно-фотометричного визначення алюмінію у вигляді його ІА з саліциліденгідрозоном ізомасляної кислоти

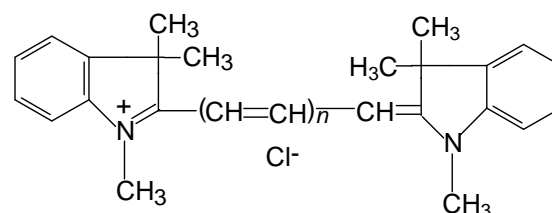
(СГІМК) та симетричними ціаніновими барвниками, похідними 1,3,3-триметил-3Н-індолінію.

Паралельно проводили дослідження взаємодії іонів Ga(III) та In(III) із зазначеними реагентами.

Вибір симетричних ціанінових барвників зумовлений високими значеннями їх молярного коефіцієнту світлопоглинання та відносною їх стійкістю в кислому та лужному середовищах [32].

Експериментальна частина

В роботі використовували симетричні ціанінові барвники (ЦБ) загальної формули:



де $n=1$ – хлорид 1,3,3-триметил-2-[(Е)-3-(1,3,3-триметил-2,3-дигідроген-1Н-2-індолініліден)-1-пропеніл]-3Н-індолю (ДІК, комерційна назва реагенту – астрафлосин FF); $n=2$ – хлорид 1,3,3-триметил-2-[(1Е,3Е)-5-(1,3,3-триметил-2,3-дигідроген-1Н-2-індолініліден)-1,3-пентадієніл]-3Н-індолю (ДІДК); $n=3$ – хлорид 1,3,3-триметил-2-[(1Е,3Е,5Е)-7-(1,3,3-триметил-2,3-дигідроген-1Н-2-індолініліден)-1,3,5-гептатрієніл]-3Н-індолю (ДІТК).

Використовували водні (для ДІК) та водно-етанольні (для ДІДК та ДІТК) 0,001 М розчини барвників, які одержані шляхом розчинення їх точної наважки.

Вихідний 0,01 М розчин СГІМК готували шляхом розчинення точної наважки реагенту в диметилформаміді (ДМФА). Розчини СГІМК менших концентрацій одержували відповідним розведенням

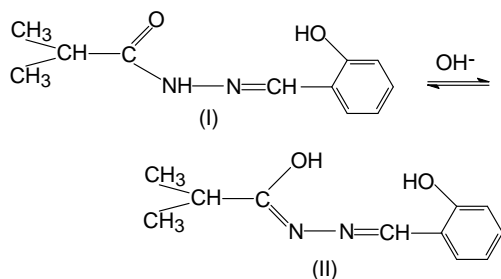
вихідного розчину. Реагент одержаний, очищений та ідентифікований згідно [33].

Вихідні 0,01 М стандартні розчини алюмінію, галію та індію готували шляхом розчинення точних наважок високочистих металів (марки В-4) в розведеній сульфатній кислоті. Розчини менших концентрацій одержували розведенням вихідних розчинів.

Всі реагенти, які використовувалися в процесі дослідження мали кваліфікацію не нижче "ч.д.а.". Необхідну кислотність середовища створювали 1 М ацетатним буферним розчином. Кислотність розчинів контролювали рН-метром "ОР-211/1". Оптичні густини розчинів вимірювали на фотоелектроколориметрі КФК-3, а спектри світлопоглинання – на спектрофотометрі "Specord M-40".

Результати та їх обговорення

В розчинах ацилгідрозони саліцилового альдегіду перебувають у вигляді двох таутомерних форм [28]. СГІМК також може існувати у вигляді двох форм – HL (I) та H₂L(II):



Спектрофотометричним [34] та потенціометричним методами визначено константу таутомерії реагенту, рК якої складає $8,83 \pm 0,05$.

Попередні дослідження показали, що в нейтральному та слаболужному середовищі іони Al(III), Ga(III) та In(III) утворюють з СГІМК та ціаніновими барвниками забарвлені ІА, які добре вилучаються бенzenом та його гомологами. Для знаходження оптимальних умов утворення та екстракції ІА алюмінію, галію та індію з СГІМК та симетричними ціаніновими барвниками було вивчено вплив різних факторів на ефективність екстракції ІА металів з досліджуваними реагентами.

Вивчення впливу кислотності середовища на ефективність вилучення толуеном ІА металів з СГІМК та основними барвниками показало, що в нейтральному та слаболужному середовищі іони Al(III), Ga(III) та In(III) ефективно вилучаються у вигляді ІА. Як приклад, на рис. 1 показано вплив рН розчинів на оптичну густину толуенних екстрактів ІА алюмінію(III), галію(III) та індію(III) з СГІМК та ДІК. Початок екстракції пояснюється таутомерією СГІМК з утворенням аніонних комплексів металів типу [MeL₂], які в присутності катіонів барвника утворюють ІА [28, 29]. В сильнолужному середовищі проходить, очевидно, гідроліз комплексів металів, що і зумовлює падіння оптичної густини толуенних екстрактів ІА металів з досліджуваними реагентами. Інші екстракційні системи поведуть себе подібним чином, проте при рН > 11 проходить також знебарвлення барвника ДІК [32]. Результати досліджень представлені в табл. 1.

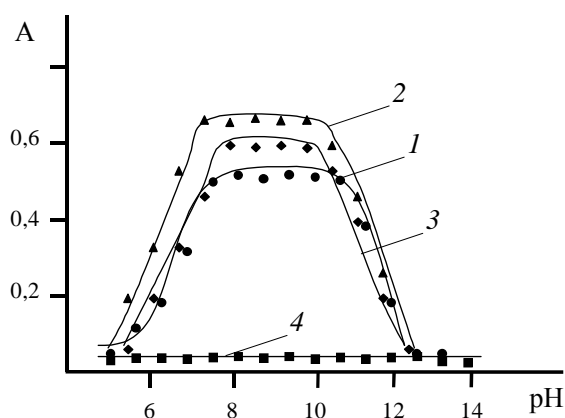


Рис. 1. Вплив рН розчинів на оптичну густину толуенних екстрактів ІА металів:

$C_{\text{Al}}=C_{\text{Ga}}=C_{\text{In}}=2 \times 10^{-5}$ М; $C_{\text{СГІМК}}=4 \times 10^{-4}$ М;
 $C_{\text{ДІК}}=1 \times 10^{-4}$ М; $l=0,3$ см; КФК-3 ($\lambda=550$ нм);
 $C_{\text{ДМФА}}=6$ Об.%; час екстр. – 20 сек.

Вивчено вплив концентрації реагентів на ефективність вилучення ІА алюмінію, галію та індію з СГІМК та ціаніновими барвниками. Показано, що для ефективного зв'язування іонів металів в комплекс достатньо 6-кратного молярного надлишку СГІМК по відношенню до концентрації металів, а для ефективного вилучення ІА металів необхідним є 3-кратний молярний надлишок ДІК, 7-кратний молярний надлишок

ДІДК по відношенню до концентрації металів, а для ДІТК “насичення” практично не досягається. Тому барвник ДІТК мало придатний для екстракційно-фотометричного визначення іонів Al(III), Ga(III) та In(III).

Вивчення впливу тривалості екстракції на ефективність вилучення толуеном ІА металів з досліджуваними реагентами показало, що рівновага екстракційних процесів досягається протягом 30-40 секунд для систем Me-СГІМК-ДІК, протягом 60-80 секунд – для Me-СГІМК-ДІДК, а рівновага в системах Me-СГІМК-ДІТК не досягається.

Як екстрагенти вивчені бензен та його гомологи, естери ацетатної кислоти, тощо. Найбільш ефективними виявились бензен та толуен, тому в подальших дослідженнях використовували толуен з огляду на його меншу токсичність [35].

В роботах [36, 25-29] показано, що додавання до подібних екстракційних систем донорно-активних водорозчинних органічних розчинників, зокрема ДМФА, зумовлює різноманітні ефекти, які пов'язані з процесами сольватації ІА металів. Як правило, додавання до екстракційних систем ДМФА призводить до пригнічення екстракції контрольного досліді, що і спостерігається в даних екстракційних системах. Проте, при високих концентраціях ДМФА пригнічується і екстракція ІА металів. Результати досліджень представлені в табл. 1. Як приклад, на рис. 2 показано вплив концентрації ДМФА на оптичну густину толуенних екстрактів ІА металів з СГІМК та ДІК.

В оптимальних умовах утворення та екстракції ІА металів з СГІМК та ціаніновими барвниками записані спектри світлопоглинання їх толуенних екстрактів, побудовані калібрувальні графіки для визначення металів. Розраховані хіміко-аналітичні характеристики ІА алюмінію(III), галію(III) та індію(III) з досліджуваними реагентами, методом повторної екстракції та аналізом екстракту та рафінату визначено ступені вилучення металів у вигляді їх ІА. Результати дослідження представлені в табл. 1. Внаслідок практичної непридатності ДІТК для визначення металів, характеристики екстракційних систем з даним барвником в табл. 1 не представлені.

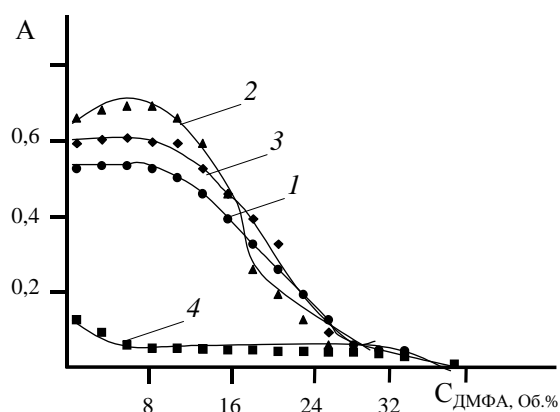


Рис. 2. Вплив концентрації ДМФА на оптичну густину толуенних екстрактів ІА металів з СГІМК та ДІК:

$$C_{Al}=C_{Ga}=C_{In}=2 \times 10^{-5} \text{ М}; C_{СГІМК}=2 \times 10^{-4} \text{ М}; \\ C_{ДІК}=1 \times 10^{-4} \text{ М}; l=0,3 \text{ см}; \text{КФК-3 } (\lambda=550 \text{ нм}); \\ \text{час екстра.} - 40 \text{ сек.}$$

Вибірковість реакції утворення та екстракції ІА іонів Al(III), Ga(III) та In(III) з СГІМК та ціаніновими барвниками (ДІК, ДІДК, ДІТК) аналогічна іншим ІА з реагентами цього класу [28]. Аналогічні ІА з досліджуваними реагентами утворюють, крім Al(III), Ga(III) та In(III), іони Tl(III), Fe(II, III) та за певних умов активації іони Mn(III), Co(III), Cr(III). Визначенню алюмінію, галію та індію з використанням досліджуваних екстракційних систем заважають деякі 3d-метали, зокрема Cu(II), які зв'язують СГІМК в стійкий комплекс.

Усунути вплив Fe(II, III) та Cu(II) можна додаванням розчину тіосульфату та 1,10-фенантроліну.

В межах досліджуваних іонів металів Al(III)-Ga(III)-In(III) їх поведінка є подібною, тому селективне визначення одного іону в присутності інших є неможливим, проте додавання фторид-іонів частково усуває вплив іонів алюмінію(III).

Методами зсуву рівноваг, ізомольярних серій, мольярних відношень та методом Асмуса [34] встановлено співвідношення компонентів ІА металів з досліджуваними реагентами Me:СГІМК:ЦБ (ДІК, ДІДК, ДІТК), яке складає 1:2:1 незалежно від іону металу та ціанінового барвника. Тому імовірний склад ІА металів $[Me(СГІМК)_2]^{+} ЦБ^{-}$ [28].

Таблиця 1. Умови утворення та хіміко-аналітичні характеристики ІА алюмінію, галію та індію з СГІМК та ЦБ

Іонний асоціат	pH_{opt}	C_{DMFA} , Об. %	$\lambda_{полл.}$, нм	$\epsilon \times 10^4$	ГГ, мг/дм ³	МВВ, мг/дм ³	R, %
[Al(СГІМК) ₂]ДІК	7,5-11,5	4-8	561	10,7	до 5,4	0,006	95,1
[Al(СГІМК) ₂]ДІДК	7,5-11,0	6-8	676	8,8	до 4,3	0,010	90,8
[Ga(СГІМК) ₂]ДІК	7,0-11,0	4-10	561	11,9	до 10,5	0,014	98,9
[Ga(СГІМК) ₂]ДІДК	7,0-11,0	6-10	676	9,5	до 7,0	0,021	96,3
[In(СГІМК) ₂]ДІК	8,0-10,5	4-10	561	11,1	до 6,1	0,023	96,4
[In(СГІМК) ₂]ДІДК	8,0-10,5	6-10	676	9,1	до 4,7	0,031	93,6

Примітка. Екстрагент – толуен; ГГ – лінійність калібрувального графіка; МВВ – межа визначуваних вмістів (за 3S-критерієм); R – ступінь вилучення толуеном.

Результати проведеного дослідження показують, що нові аналітичні форми для визначення алюмінію(III), галію(III) та індію(III) на основі СГІМК та ціанінових барвників (ДІК, ДІДК) є ефективними і можуть бути придатними для розробки нових методик визначення цих металів. Найбільш актуальною проблемою є вдосконалення методик визначення алюмінію перш за все в об'єктах довкілля та харчових продуктах.

В реальних об'єктах аналізу, при визначенні алюмінію вмістом галію та індію, які заважають його визначенню, можна нехтувати і слід враховувати лише такі заважаючі іони як ферум(II, III) та купрум(II).

На основі екстракційної системи Al-СГІМК-ДІК нами розроблені нові методики визначення алюмінію в питних та річкових водах, а також в повітрі населених пунктів.

Методика визначення алюмінію в питних та річкових водах. 5,0 см³ досліджуваної води переносять в ділільну лійку, додають 1,0 см³ 0,01 М розчину СГІМК (в ДМФА), 0,5 см³ 0,05 М розчину тіосульфату натрію, 0,5 см³ 0,01 М розчину 1,10-фенантроліну і перемішують. Через одну хвилину додають, 0,5 см³ 0,001 М водного розчину ДІК та до об'єму 10,0 см³ доводять буферним розчином (рН 8-11). Додають 5,0 см³ толуену та екстрагують протягом хвилини. Після розшарування фаз, екстракт відділяють, центрифугують та вимірюють оптичну густину на КФК-3 при 561 нм в кюветах

товщиною шару 0,5 см відносно екстракту контрольного дослідження (готують аналогічно, в який додають 0,3 см³ нас. розчину NaF).

Вміст алюмінію знаходять за калібрувальним графіком. Результати дослідження представлені в табл. 2.

Таблиця 2. Результати визначення алюмінію в питних та річкових водах (n=6; P=0,95)

Номер проби	Знайдено Al, мг/дм ³		Знайдено Al за [37], мг/дм ³	
	X	S _r	X	S _r
№ 1	0,119	0,027	0,115	0,041
№ 2	0,237	0,021	0,241	0,023
№ 3	0,209	0,023	0,213	0,022
№ 4	0,164	0,027	0,160	0,032
№ 5	0,034	0,031	не знайд.	-
№ 6	0,172	0,021	0,169	0,034
№ 7	0,117	0,028	0,122	0,043
№ 8	0,021	0,037	не знайд.	-
№ 9	0,079	0,029	0,082	0,051

Примітка. Проби води відбирались в різний період; проби № 1-4 – питна вода, яка відібрана з водогону м. Ужгород; проби № 5-9 – річкова вода, яка відібрана з річки Уж (р-н дериваційного каналу); ГДК_{Al} в питній воді ≤ 0,5 мг/дм³ [5].

Як видно з даних табл. 2, запропонована методика визначення алюмінію в питних і річкових водах має задовільні метрологічні характеристики і є більш чутливою ніж методика ГОСТу.

Методика визначення алюмінію в повітрі населених пунктів.

Відбір проб повітря проводять як описано [29]. 5,0 см³ одержаного розчину переносять в ділільну лійку, додають 1,0 см³ 0,01 М розчину СГІМК (в ДМФА), 0,5 см³ 0,05 М розчину тіосульфату натрію, 0,5 см³ 0,01 М розчину 1,10-фенантроліну і перемішують. Через одну хвилину додають, 0,5 см³ 0,001 М водного розчину ДІК та до об'єму 10,0 см³ доводять 20% розчином натрію ацетату. Додають 5,0 см³ толуену та екстрагують протягом хвилини. Після розшарування фаз, екстракт відділяють, центрифугують та вимірюють оптичну густину на КФК-3 при 561 нм в кюветах товщиною шару 0,5 см відносно екстракту контрольного досліду (готують аналогічно, в який додають 0,3 см³ нас. розчину NaF).

Вміст алюмінію в розчині знаходять за калібрувальним графіком. Вміст алюмінію в повітрі міст знаходять за [29]. Результати дослідження представлені в табл. 3.

Таблиця 3. Результати визначення вмісту алюмінію з повітрі м. Ужгорода (P=0,95; n=6).

Номер проби	Знайдено Al, мг/м ³		Знайдено Al за [38], мг/м ³	
	X	S _r	X	S _r
№ 1	0,013	0,031	0,012	0,041
№ 2	0,015	0,029	0,016	0,038
№ 3	0,017	0,028	0,016	0,039
№ 4	0,008	0,036	0,007	0,045

Примітка. Проба № 1 відбиралась на пл. Дружби народів, проба № 2 – вул. Митна, проба № 3 – вул. Собранецька, проба № 4 – вул. Загорська; ОБРВ в повітрі міст ≤ 0,4 мг/м³ (для Al₂O₃) [7].

Дані табл. 3 свідчать, що запропонована методика визначення алюмінію в повітрі міст має задовільні метрологічні характеристики.

Висновки

Вивчено процеси утворення та екстракції іонних асоціатів Al(III), Ga(III) та In(III) з саліциліденгідразом ізомасляної кислоти та симетричними ціаніновими барвниками, похідними 1,3,3-триметрил-3Н-індолінію. Показано можливість екстракційно-фотометричного визначення цих металів з досліджуваними реагентами. Розроблені та апробовані нові методики екстракційно-фотометричного визначення алюмінію в питних та річкових водах, а також в повітрі населених пунктів.

Література

1. B.R. Parkhurst, H.Z. Bergman, J. Fernander, et al. // Can.J.Fish. and Aquat. Sci. - 1990. - 47, №8. - P. 1631-1640.
2. L.H. Lee, B. Lustigman, I.-Yu Chu, Jou Huey-Ling // Bull. Environ. Contam. and Toxicol. - 1991. - 46, №5. - P. 720-726.
3. Семенов А.Д. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. - Л.: Гидрометеоздат, 1977. - 541 с.
4. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп / А.Л. Бандман и др. - Л.: Химия, 1988. - 512 с.
5. ГОСТ 2874-82. Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством. Введен в действие с 01.07.82.
6. Временные гигиенические нормативы содержания некоторых химических элементов в основных пищевых продуктах. - № 2450-81. - М., 1982.
7. Ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. №2947-83 от 20.12.83.
8. Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия. - М.: Наука, 1971. - 266 с.
9. Добрынина Н.Н., Евсевлева Л.Г., Корчевин Н.А. // Завод. лаб. - 2006, 71, №7. - С. 12-15.
10. Niu Feng-lan, Xei Wen-bing, Li Chen-xu, Dong Wei-yan // Spectroscopy and Spectral Analysis. - 2005. - №4. - P. 573-575.
11. Xiao Le-Qin // Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory. - 2006. - №1. - P. 66-68.
12. Пилипенко А.Т., Сафронова В.Г., Фалендыш Н.Ф. // Химия и технология воды. - 1994. - 16, №4. - С. 344-360.
13. Мартынов А.П., Новак В.П., Резник Б.Е. // Журн. аналит. химии. - 1978. - 33, №1. - С. 51-59.

14. Тихонов В.Н., Максимова Т.О. // Журн. аналит. химии. – 1975. – 30, №12. – С. 2338-2341.
15. Постогвард П.И., Супруненко В.И. // Физико-химические методы анализа металлов и сплавов. – Харьков, 1976. – С. 24-26.
16. ГОСТ 18165-81. Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации алюминия. Введен в действие с 01.07.82.
17. Савранский Л.И., Наджафова О.Ю. // Журн. аналит. химии. – 1992. – 47, №9. – С. 1613-1618.
18. Тихонов В.Н., Данилова С.Г. // Журн. аналит. химии. – 1980. – 35, №7. – С.1264-1269.
19. Турабов Н.Т., Сманова З.А., Усманова Х.У. // Узб.хим.журн. – 2002. – №6. – С. 68-71.
20. Нагиев Х.Д., Сулейманов Р.И., Баладжаев М.Ф., Гамбаров Д.Г. // Журн.хим.пробл. – 2004. – №1. – С. 33-37.
21. Нагиев Х.Д., Кулиев Ф.В., Бабаев А.К., Гамбаров Д.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2005. – №9. – С. 115-118.
22. Юрьева И.В., Радион Е.В., Сафонов С.А. // Тр.Беларус.гос.технол.ун-та. Сер. 3. Химия и технол. неорг. веществ. – 2003. – №11. – С. 124-134.
23. Lu Ju-Sheng, Tian Jiu-Ying // Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory. – 2006. – №3. – Р. 530-532.
24. Shen Chun-yu. // Journal of Liaoning University of Petroleum and Chemical Technology. – 2007. – №3. – Р. 29-31.
25. Чундак С.Ю., Сухарев С.Н. // Химия и технология воды. – 1995.–17, №5.–С. 466-469.
27. Сухарев С.Н., Чундак С.Ю. // Химия и технология воды. – 1996.–18, №3.–С. 254-257.
27. Сухарев С.Н., Чундак С.Ю. // Химия и технология воды. – 1996.–18, №5.–С.486-491.
28. Чундак С.Ю., Сухарев С.М. // Журн. аналит. химии. – 1997. – 52, №6. – С. 609-614.
29. Сухарев С.М., Сухарева О.Ю. // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія хімія. – 2003. – Вип. №9. – С. 24-27.
30. Сухарева О.Ю., Сухарев С.М. // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія хімія. – 2004. – Вип. №11. – С. 49-52.
31. Сухарева О.Ю., Сухарев С.М., Федак І.В. // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія хімія. – 2005. – Вип.. №13. – С. 53-56.
32. Балог Й.С., Киш П.П., Ищенко А.А. и др. // Журн. аналит. химии. –1990. – 45, №3.– С. 481-490.
33. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. – М.: Наука, 1974. – 415 с.
34. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
35. Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны / С.И. Муравьева, М.И. Буковский, Е.К. Прохорова и др. – М.: Химия, 1991. – 368 с.
36. Студеняк Я.И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – К: Киевский национальный университет им. Т.Шевченко, 1994. – 22 с.
37. ГОСТ 18165-81. Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации алюминия. Введен в действие с 01.07.82.
38. Технические условия на методы определения вредных веществ в воздухе. Вып. 5. – М., 1968. – 172 с.

THE EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF ALUMINUM

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

Formation and extraction of ionic association complexes of Al(III), Ga(III) and In(III) with salicylidenhydrazones 2-methylpropanic acid and symmetrical cyanine dyes, derived 1,3,3-trimethyl-3H-indolinium, has been investigated. Possibility of studied reagents for extraction-photometric determination of Al(III), Ga(III) and In(III) has been showed. A procedure of extraction-photometric determination of aluminum in waters (drinks and rivers) and in air has developed.