

рівняння якого має вигляд: $a = 0.13 \cdot (C_{Co^{3+}} \cdot 10^{-6})$ моль/л) — 0.007.

Результати перевірки методики методом добавок на прикладі вод різних категорій наведені в табл. 2.

РЕЗЮМЕ. Предложен способ иммобилизации 1-нитрозо-2-нафтола на силикагеле. Изучена сорбция кобальта (III) модифицированным сорбентом. Разработаны визуально-тестовый и сорбционно-спектрофотометрический методы определения кобальта в питьевой и природных водах.

SUMMARY. The technique for immobilization of 1-nitroso-2-naphthol on the silica gel is proposed. The adsorption of cobalt (III) on the modified sorbent was studied. A visual-test and sorption-spectrophotometric methods for determination cobalt in natural and tap water are developed.

1. *Запорожец, О. А., Гавер О. М., Сухан В. В.* // Успехи химии. -1997. -66, № 7. -С. 702—712.

Київський університет ім. Тараса Шевченка

2. *Саввин С. Б., Михайлова А. В.* // Журн. аналит. химии. -1996. -51, № 1. -С. 49—56.

3. *Kikuo Terada, Kazumitsu Nakamura.* // Talanta. -1981. -28. -Р. 123—125.

4. *Максимова И. М., Моросанова Е. И.* // Журн. аналит. химии. -1994. -49, № 6. -С. 602—606.

5. *Табенська Т., Сухан В., Боряк А. та ін.* // Наука і освіта. Зб. наук. праць АНВШУ. Кн. II. -Київ, 1997. -С. 159—160.

6. *Пятницкий И. В.* Аналитическая химия кобальта. -М.: Наука, 1965.

7. *Стары И.* Экстракция хелатов. -М.: Мир, 1966.

8. *Сухан В. В., Наджафова О. Ю., Запорожець О. А., Савранский Л. И.* // Хим. и технол. воды. -1994. -16, № 2. -С. 139—142.

9. *Braun T., Farag A. B.* // Anal. Chim. Acta. -1974. -№ 73. -Р. 301—309.

10. *Островская В. М.* Реактивные индикаторные средства (РИС) для многоэлементного тестирования воды. -М.: ИРЕА, 1992.

11. *Иванов В. М., Морозко С. А., Качин С. В.* // Журн. аналит. химии. -1994. -49, № 8. -С. 857—861.

12. *Швоєва О. П., Деджова В. П., Гитлиц А. Г., Саввин С. Б.* // Там же. -1997. -52, № 1. -С. 89—93.

Надійшла 16.03.99

УДК 543.547.632:547.775

Л. П. Цыганок, А. Н. Вакулич, О. В. Соколова

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛИБДОВОЛЬФРАМОГАЛЛАТА С ОСНОВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ И ЕГО АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Предложен способ повышения чувствительности определения галлия в виде молибдодвольфрамогаллата (МВГК), основанный на предварительной избирательной экстракции и проведении реакции образования ассоциатов гетерополикомплекса (ГПК) с красителями кристаллическим фиолетовым (КФ) в органической фазе. $C_n = 0.05$ мкг/мл, $\varepsilon = 140000 \pm 8000$.

Для определения малых содержаний галлия в различных материалах чаще всего используют экстракционно-фотометрические методики, основанные на образовании окрашенных ассоциатов ацидокомплексов галлия с катионами органических красителей [1, 2]. Определению галлия мешают ряд компонентов, в том числе Р, As и др. Нами ранее была показана возможность использования в качестве аналитической формы его молибденовых и молибдодвольфрамовых гетерополианионов (ГПА) [3, 4]. Однако невысокая устойчивость ГПА не позволяет определять низкие концентрации галлия.

В качестве объекта исследования выбран $GaMo_{10}W_2O_{40}^{5-}$, более устойчивый, чем $GaMo_{12}O_{40}^{3-}$, однако обладающий всеми преимуществами молибденовых ГПК: более высокими экстракционной способностью и окислительными свойствами.

Один из приемов повышения чувствительности определения элементов в виде гетерополикомплексов (ГПК) — получение окрашенных малорастворимых ассоциатов с органическими красителями

(ОК). Последние хорошо растворимы в органических растворителях [5]. Для солюбилизации малорастворимых ассоциатов в последнее время используют неионогенные ПАВ [6, 7].

Для образования $GaMo_{10}W_2O_{40}^{5-}$ в водных растворах (рН 3) необходимы 100–200-кратные избытки молибдодвольфрамата (МВ) и нагревание на кипящей водяной бане, в отличие от ГПА Р, As, образующихся на холоде.

$GaMo_{10}W_2O_{40}^{5-}$ и изополианионы (ИПА) молибдодвольфрамов в подкисленных растворах образуют окрашенные ассоциаты с представителем трифенилметановых красителей КФ в присутствии НПАВ синтанола. Согласно данным о соотношениях [ОК]:[ГПА] и [ОК]:[ИПА], равных 1:5 и 1:6, в водных растворах образуются ассоциаты $KF_5GaMo_{10}W_2O_{40}$ и $KF_6Mo_{7-x}W_xO_{24}$ (рис. 1). Необходимость вводить большой избыток молибдодвольфрамата для образования ГПА галлия и невозможность разрушения ассоциата ИПА—ОК кислотой (параллельно разрушается и ассоциат недостаточно

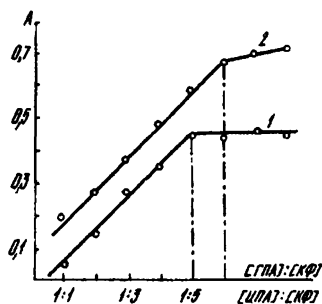


Рис. 1. Зависимость поглощения экстрактов (КФ)_nGaMo₁₀W₂O₄₀ (1), (КФ)_nMo_{7-x}W_xO₂₄ (2) от концентрации кристаллического фиолетового. $\lambda = 590$ нм, $l = 0.5$ см, $C_{Ga} = 10^{-6}$, $C_{Mo} = 2.4 \cdot 10^{-3}$, $C_W = 0.48 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

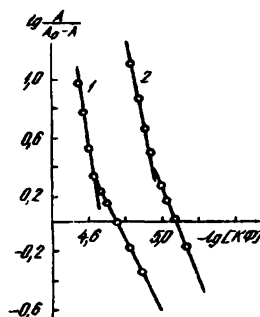


Рис. 2. Зависимость $\lg \frac{A}{A_0 - A}$ от $\lg [КФ]$ для определения состава ассоциатов (КФ)_nGaMo₁₀W₂O₄₀: 1 — $C_{Ga} = 10^{-6}$, 2 — $C_{Ga} = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л

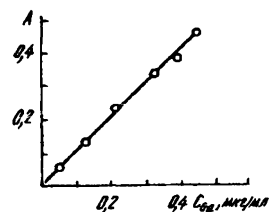


Рис. 3. Градуировочный график для определения галлия ($\lambda = 590$ нм, $l = 0.5$ см).

устойчивого ГПА), приводят к более высокому поглощению холостого раствора, чем раствора (OK)₅ГПА. Несмотря на наблюдаемую пропорциональную зависимость поглощения от концентрации ГПА галлия, использовать эту реакцию в аналитических условиях нецелесообразно. Для повышения чувствительности определения галлия и, в случае необходимости его отделения от Р, As, была использована избирательная экстракция ГПА метилизобутилкетон (МИБК) [8].

В колбу на 25 мл вносили растворы 2.5 мл 10^{-4} моль/л Ga(NO₃)₃, 2.5 мл 10^{-2} моль/л Na₂MoO₄, 0.5 мл 10^{-2} моль/л Na₂WO₄, pH раствора доводили 0.05 М серной кислотой до 3. Смесь нагревали 20 мин на кипящей водяной бане, после охлаждения доводили до метки дистиллированной водой. Раствор молибдовольфрамата готовили аналогично.

В делительную воронку вносили 5 мл приготовленного раствора ГПК или ИПК, 5 мл МИБК и 2.2 мл 5 М H₂SO₄. Содержимое воронки встряхивали 30 с. После отделения водной фазы в экстракт добавляли 5 мл водного раствора красителя (0.4 мл 10^{-3} М КФ и 4.6 мл H₂O). Осадок ассоциата флотируется на границе раздела фаз и растворяется в 5 мл ацетона, который легко смешивается с МИБК. Органическая фаза фотометрируется относительно смеси МИБК + ацетон.

Спектры поглощения экстрактов ассоциатов ГПА и ИПА аналогичны спектрам водных растворов. Поглощение экстрактов ассоциата ИПА выше, чем ассоциата ГПА, что связано с частичной экстракцией избытка молибдовольфрамата и красителя.

Показано, что частично экстрагирующийся с ГПА молибдовольфрамат можно полностью рекстрагировать 1.5 М H₂SO₄ до прибавления красителя (две промывки по 3 мл).

Избыток красителя после образования ассоциата вымывается практически полностью трехкрат-

ным промыванием 3 мл 1 М H₂SO₄. Таким образом отпадает необходимость использования холостого раствора. Экстракт фотометрируется относительно смеси растворителей.

Методами молярных отношений и сдвига равновесия подтвержден состав ассоциатов и ступенчатый характер присоединения катионов КФ в экстрактах (сначала 3 КФ, затем еще 2): (КФ)₃H₂GaMo₁₀W₂O₄₀ и (КФ)₅GaMo₁₀W₂O₄₀ (рис. 2). Эти данные вполне согласуются с неравноценностью протонов в ГПК галлия [8, 9]. По уравнению (1) оценены условные константы нестойкости ассоциатов:

$$\lg \frac{A}{A_0 - A} = n \lg [КФ] - \lg K_n, \quad (1)$$

где A — оптическая плотность в любой точке кривой (рис. 1), до участка насыщения она пропорциональна концентрации ассоциата; A_0 — оптическая плотность на участке насыщения или перегиба; $(A_0 - A)$ пропорциональна равновесной концентрации ГПА. Рассчитанные величины pK_n равны 13.28 ± 0.30 для тризамещенного ассоциата и 20.27 ± 0.83 для пятизамещенного и свидетельствуют о достаточно высокой устойчивости изучаемых соединений.

Градуировочный график для определения галлия линеен в интервале концентраций 0.05—5 мкг/мл. Уравнение градуировочного графика $A = (1.00 \pm 0.05) \cdot C_{Ga}$, коэффициент корреляции 0.9933, $\epsilon_{эф} = 140000 \pm 8000$ (рис. 3). Определению галлия мешают в соотношении 1:1 ионы PO₄³⁻, AsO₄³⁻, Fe³⁺, Te³⁺, Ni²⁺, в соотношении 1:10 — Zn²⁺, Al³⁺, SiO₃²⁻ не мешает до соотношения 1:100. Влияние PO₄³⁻ и AsO₄³⁻ легко устраняется предварительной экстракцией в МИБК их ГПА, поскольку они образуются на холоде, в отличие от ГПА галлия.

Разработанная методика апробирована на смоделированных растворах методом добавок индийгаллиевых сплавов с различным содержанием

галлия. Готовили 0.2 М раствор $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ растворением 2.2964 г индия (99.999 % In) в 5 мл азотной кислоты (1:1) и разбавлением до 100 мл.

В мерную колбу на 25 мл вносили 1.5 мл 0.05 М H_2SO_4 , 1.2 мл 0.2 М раствора $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, рассчитанное количество раствора $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0.6 мл 10^{-1} М Na_2MoO_4 , 1.2 мл 10^{-2} М Na_2WO_4 , нагревали 20 мин на кипящей водяной бане, после охлаждения разбавляли до метки. Далее поступали, как указано выше в методике. Результаты приведены в таблице.

Данные статистической обработки результатов определения галлия в растворах иммитатов In—Ga сплавов ($n = 5$, $P = 0.95$)

Но- мер сплава	μ , %	Найдено x , %	S_{x_i}	Найдено, $x + \delta$, %	S_r
1	0.050	0.054	0.005	0.054 ± 0.005	0.09
2	0.100	0.100	0.006	0.100 ± 0.006	0.06
3	0.125	0.123	0.011	0.123 ± 0.011	0.09
4	0.175	0.171	0.012	0.171 ± 0.012	0.07

Полученные данные свидетельствуют об отсутствии систематической ошибки и достаточной воспроизводимости результатов.

Таким образом, нами впервые изучена реакция молибдвольфрамогаллата с красителями (КФ), позволившая разработать чувствительную экстракционно-фотометрическую методику, в которой нет необходимости использовать холостую пробу благодаря избирательной экстракции ГПА и образованную ассоциата в экстракте; $C_n(\text{Ga}) = 0.05$ мкг/мл; $\varepsilon = 140000 \pm 8000$.

Днепропетровский государственный университет

Поступила 02.07.98

УДК 543.257

Й. С. Балог, В. А. Андрух, И. Л. Мушкало, Й. Терек

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА (IV) N, N'-ДИМЕТИЛИНДОДИКАРБОЦИАНИНОМ

Исследованы условия образования и экстракции ионных ассоциатов в системе селен (IV)—иодид-бромид-ионы—N,N'-диметилиндодикарбоцианин—органический растворитель. Условный молярный коэффициент светопоглощения экстрагируемого соединения составляет $4.05 \cdot 10^5$ $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 658 нм. Разработана методика экстракционно-фотометрического определения селена в полупроводниковых пленках.

Для определения микроколичеств селена широко применяются методы, основанные на взаимодействии в кислой среде селена (IV) с иодид-ионами и фотометрировании образовавшегося иода в виде

РЕЗЮМЕ. Вивчено реакцію утворення забарвленого асоціату молибдвольфрамогаллату $\text{GaMo}_6\text{W}_2\text{O}_{40}^{3-}$ з барвником кристалічним фіолетовим (КФ) у водному розчині та екстрактах в метилізобутилкетоні. Встановлено склад асоціату, оцінена його стійкість в екстракті. Розроблено чутливу методик визначення галію ($C_n = 0.05$ мкг/мл). Попередня вибіркова екстракція гетерополюаніону та продовження реакції з барвником безпосередньо в екстракті усунули необхідність застосування холостого розчину. $\varepsilon = 140000 \pm 8000$.

SUMMARY. The reaction of formation colored associations of molibdongstogallat ($\text{GaMo}_6\text{W}_2\text{O}_{40}^{3-}$) with dye of crystal violet (CV) in watcher solutions and metulisobutilcetone extracts. The associate constitution and its stability constants in extracts were studied. The sensitive methods of determination of gallium ($C_n = 0.05$ mkg/ml) was worked out. With the prevent extraction of heteropolyanion and formation of associate in extract we have removed the influence of idle solution, $\varepsilon = 140000 \pm 8000$.

1. Аллмарин И. П., Дорохова Е. Н., Живописцев В. П. и др. // Журн. аналит. химии. -1984. -39, № 6. -С. 956—982.
2. Пилепенко А. Т., Шкаравский Ю. Ф. // Укр. хим. журн. -1976. -42, № 11. -С. 1183—1185.
3. Вишник А. Б., Кириллова В. В., Цыганок Л. П. // Журн. аналит. химии. -1995. -50, № 2. -С. 167—172.
4. Вишник А. Б., Цыганок Л. П. // Там же. -1995. -50, № 3. -С. 267—270.
5. Антонович В. П., Новоселова М. М., Назаренко В. А. // Там же. -1984. -39, № 7. -С. 1157—1176.
6. Штыков С. И., Поршина Е. В. // Журн. аналит. химии. -1995. -50, № 7. -С. 740—746.
7. Wang Z. // Anal. Chem. (кит.). -1986. -14, № 1. -P. 15—21.
8. Кольцова Е. Г., Вишник А. Б., Цыганок Л. П. // Укр. хим. журн. -1998. -64, № 2. -С. 157—160.
9. Цыганок Л. П., Вишник А. Б. Особенности реакций образования и восстановления гетерополикомплексов элементов III-й группы Периодической системы. -Днепропетровск: ДГУ, 1996. -С. 73.
10. Мохосоев М. В., Максимова Л. Г., Тумурова Л. В., Судакова И. А. // Журн. неорган. химии. -1983. -28, № 6. -С. 1452—1456.

© Й. С. Балог, В. А. Андрух, И. Л. Мушкало, Й. Терек, 2000

ионного ассоциата (ИА) трииодида с основными красителями. В качестве таких реагентов изучены: бриллиантовый зеленый [1, 2], малахитовый зеленый [1, 2], кристаллический фиолетовый [2—4], голубой