

УДК 543.422:(546.681+546.682)

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

ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ГАЛІЮ ТА ІНДІЮ

Вивчено вплив різних факторів на утворення та екстракцію йонних асоціатів галію (III) та індію (III) з натрієвими солями ацилгідрозонів пірвіноградної кислоти та симетричними ціаніновими барвниками, похідними 1,3,3-триметил-3Н-індолінію. Показано можливість екстракційно-фотометричного визначення галію та індію з використанням досліджуваних екстракційних систем. Розроблено методики знаходження галію та індію в складних халькогенідах.

ВСТУП. Внаслідок особливих фізико-хімічних властивостей сполуки галію та індію досить широко застосовуються в різноманітних галузях техніки. Зміна вмісту галію та індію в об'єктах, зокрема в сплавах, значно впливає на їх фізико-механічні та інші властивості, тому контроль вмісту галію та індію в технічних об'єктах є актуальним.

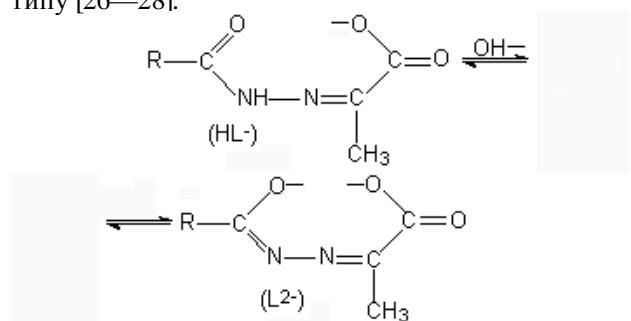
Для визначення сполук галію та індію використовують різні методи аналізу, в тому числі електрохімічні, атомно-абсорбційної спектрометрії, спектрофотометричні та інші [1—10]. Особливе місце в аналітичній хімії цих елементів відіграють спектрофотометричні методи із застосуванням органічних реагентів. При визначенні галію використовують основні барвники [11—14], похідні флуорону [15—17] та інші [18—21], для індію — аналогічні органічні реагенти [22—25]. Жоден із аналітичних реагентів не є специфічним до йонів галію (III) та індію (III), тому пошук нових аналітичних форм є актуальним.

Метою даної роботи є вивчення процесів утворення та екстракції йонних асоціатів Ga(III) та In(III) з натрієвими солями ацилгідрозонів пірвіноградної кислоти та симетричними ціаніновими барвниками, похідними 1,3,3-триметил-3Н-індолінію, і на основі цих досліджень розробка методик екстракційно-фотометричного визначення галію та індію.

У роботах [26—28] нами було показано, що натрієві солі ацилгідрозонів пірвіноградної кислоти є ефективними реагентами для екстракційно-фотометричного визначення йонів алюмінію (III), хрому (III), родію (III) та ірідію (III) у вигляді їх йонних асоціатів (ЙА) з ціаніновими барвниками, а в роботах [29, 30] представлено використання цих реагентів як модифікаторів матри-

ці в атомно-абсорбційній спектрометрії. Лише один із реагентів цього класу, а саме бензоїлгідрозон пірвіноградної кислоти, частково досліджений як реагент для екстракційно-фотометричного визначення галію [31].

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Натрієві солі ацилгідрозонів пірвіноградної кислоти одержані шляхом конденсації відповідних гідрозидів карбонових кислот з натрієм пірвінограднокислим за загальною методикою [32]. Ці реагенти в розчинах можуть перебувати у вигляді двох таутомерних форм, за рахунок чого з йонами металів утворюють комплекси різного типу [26—28]:

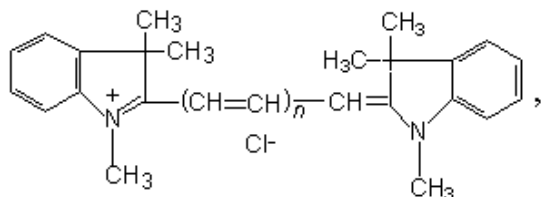


Попередні дослідження показали, що натрієві солі ацилгідрозонів пірвіноградної кислоти (аліфатичних кислот та ізонікотинової кислоти) не мають практичного застосування внаслідок малого ступеня вилучення ЙА галію (III) та індію (III). Це пов'язано, очевидно, із значною гідрофільністю як самих реагентів, так і їх комплексів з досліджуваними металами. Тому нами в даній роботі використані лише натрієві солі бензоїлгідрозону пірвіноградної кислоти (БГ-ПВNa), 4-нітробензоїлгідрозону пірвіноградної кислоти (4-НГПВNa) та 3-нітробензоїлгід-

разону пірвіноградної кислоти (3-НГПВNa).

Стандартні водні розчини реагентів (0.01 М) готували розчиненням їх точної наважки, а розчини менших концентрацій — відповідним розведенням вихідного.

Досліджували симетричні ціанінові барвники, похідні 1,3,3-триметил-3Н-індолінію, загальної формули:



де $n=1$ — хлорид 1,3,3-триметил-2-[(E)-3-(1,3,3-триметил-2,3-дигідроген-1Н-2-індоліліден)-1-пропеніл]-3Н-індолю (ДІК, комерційна назва реагенту — астрафлосин FF); $n=2$ — хлорид 1,3,3-триметил-2-[(1E,3E)-5-(1,3,3-триметил-2,3-дигідроген-1Н-2-індоліліден)-1,3-пентадієніл]-3Н-індолю (ДІДК).

У роботі застосовували комерційні препарати барвників — водні (для ДІК) та водно-етанольні (для ДІДК) 0.001 М розчини, які одержані шляхом розчинення їх точної наважки.

Вихідні стандартні розчини йонів галію (III) та індію (III) (0.1 М) готували розчиненням точної наважки високоочищених металів (марки В-4) у розведеній сульфатній кислоті, розчини менших концентрацій (0.001–0.0001 М) — відповідним розведенням вихідних безпосередньо перед дослідженням.

Використовували спектрофотометр Specord М-40, фотоелектроколометр КФК-3, рН-метр ОР-211/1. ІЧ-спектри поглинання реєстрували на Specord IR-75, спектри ПМР — на приладі Varian VXR-300, внутрішній стандарт — ТМС. Усі реагенти мали кваліфікацію не нижче ч.д.а.

Для знаходження оптимальних умов утворення та екстракції ЙА галію та індію з даними реагентами вивчено вплив різних факторів (кислотність середовища, концентрація реагуючих речовин, природа екстрагенту, тривалість екстракції тощо) на ефективність вилучення ЙА металів.

Як приклад на рис. 1 показано вплив кислотності водного середовища (створюваного 1 М ацетатним буферним розчином) на оптичну густину толуєних екстрактів ЙА галію та індію з ДІК та БГПВNa. З наведеного рисунку видно, що утворення та екстракція толуєном ЙА металів з дос-

ліджуваними реагентами проходить у межах рН 6.2—7.5 для Ga(III) та 6.5—7.5 — для In(III). Початок екстракції пояснюється таутомерією ліганду (перехід в α -оксиазинну форму — L^{2-}) з утворенням комплексів металів типу $[MeL_2]^+$, які з катіоном барвника утворюють йонні асоціати [27]. Падіння оптичної густини екстрактів у слаболужному середовищі зумовлено, очевидно, гідролізом комплексів металів. Подібні залежності одержані і для інших екстракційних систем. Результати дослідження представлені в табл. 1.

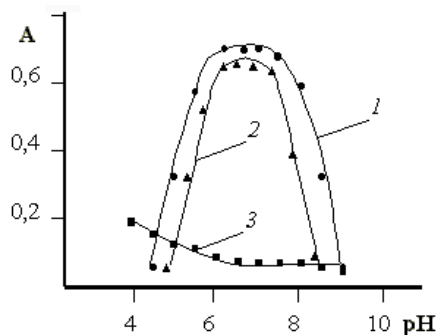


Рис. 1. Вплив кислотності середовища на оптичну густину толуєних екстрактів ЙА металів з БГПВNa та ДІК: 1 — Ga(III); 2 — In(III); 3 — контроль. $C_{Ga(III)} = C_{In(III)} = 2 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{БГПВNa} = 2 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{ДІК} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{ДМФА} = 4$ % об.; $\lambda = 560$ нм; $l = 0.3$ см.

З рис. 1 також видно, що оптична густина екстракту контрольного дослідження (фону) є досить високою, що зумовлено вилученням асоціату аніону ліганду (HL^-) з катіоном барвника. При використанні реагентів 4-НГПВNa та 3-НГПВNa оптична густина екстрактів контрольних дослідів є ще більшою, внаслідок зростання гідрофобності цих реагентів. Тому для пригнічення екстракції фону [26, 27] вивчено вплив диметилформаміду (ДМФА) на поведінку екстракційних систем йон металу—гідрозон—барвник. Показано, що введення в екстракційну систему ДМФА як водорозчинної донорно-активної добавки приводить до пригнічення екстракції фону (незв'язаних у комплекс гідрозонів з барвниками), тоді як ступінь вилучення ЙА металів з даними реагентами змінюється незначно і проходить процес їх пересольватації [33]. Результати представлені в табл. 1.

Як приклад на рис. 2 представлено залежність оптичної густини толуєних екстрактів ЙА галію з реагентами БГПВNa, 4-НГПВNa і 3-НГПВNa та барвником ДІК від концентрації ДМФА. Видно, що оптимальна концентрація ДМФА для

Т а б л и ц я 1

Умови утворення та хіміко-аналітичні характеристики йонних асоціатів галію (III) та індію (III) з натрієвими солями ацилгідрозонів пірвіноградної кислоти та симетричними ціаніновими барвниками ($n=6, P=0.95$)

Йонний асоціат	pH_{opt}	$\epsilon \cdot 10^{-5}$	$C_{DMFA, об.}$ %	λ_{max}, nm	МВВ	ГГ	R, %
					мг/дм ³		
[Ga(БГПВ) ₂] ₂ ·ДІК ⁺	6.2—7.5	1.03 ± 0.03	4—6	561	0.016	до 10.5	89.7
[Ga(БГПВ) ₂] ₂ ·ДІДК ⁺	6.2—7.3	1.17 ± 0.04	4—6	676	0.023	до 7.0	86.5
[Ga(4-НГПВ) ₂] ₂ ·ДІК ⁺	4.8—9.5	1.32 ± 0.03	8—12	561	0.009	до 10.5	98.9
[Ga(4-НГПВ) ₂] ₂ ·ДІДК ⁺	5.0—9.0	1.61 ± 0.05	10—12	676	0.021	до 7.0	96.7
[Ga(3-НГПВ) ₂] ₂ ·ДІК ⁺	6.0—7.8	1.23 ± 0.03	14—16	561	0.012	до 10.5	97.4
[Ga(3-НГПВ) ₂] ₂ ·ДІДК ⁺	6.0—7.5	1.40 ± 0.04	14—16	676	0.023	до 7.0	95.1
[In(БГПВ) ₂] ₂ ·ДІК ⁺	6.5—7.5	0.97 ± 0.03	4—6	561	0.025	до 9.2	88.6
[In(БГПВ) ₂] ₂ ·ДІДК ⁺	6.5—7.3	1.05 ± 0.04	4—6	676	0.033	до 6.9	85.4
[In(4-НГПВ) ₂] ₂ ·ДІК ⁺	5.1—9.1	1.24 ± 0.03	8—12	561	0.016	до 11.5	97.1
[In(4-НГПВ) ₂] ₂ ·ДІДК ⁺	5.3—8.8	1.49 ± 0.05	10—12	676	0.029	до 9.2	95.3
[In(3-НГПВ) ₂] ₂ ·ДІК ⁺	6.2—7.5	1.17 ± 0.03	14—16	561	0.021	до 10.3	96.1
[In(3-НГПВ) ₂] ₂ ·ДІДК ⁺	6.2—7.3	1.28 ± 0.04	14—16	676	0.031	до 9.2	93.6

П р и м і т к и. Екстрагент — толуен; ГГ — межі лінійності калібрувального графіку; МВВ — межа визначуваних вмістів (за 3S-критерієм); R — ступінь вилучення толуеном ЙА металу.

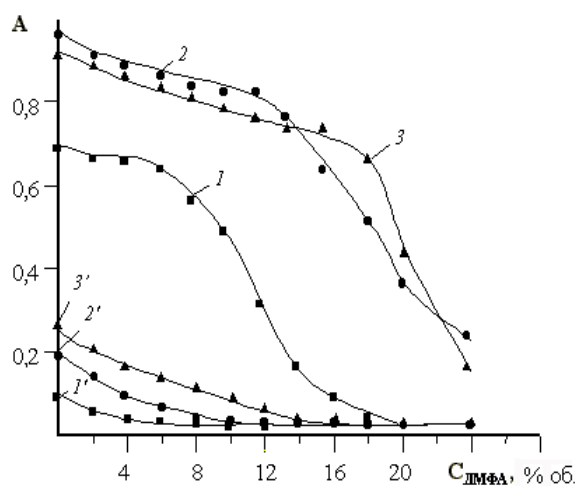


Рис. 2. Вплив концентрації ДМФА на ефективність вилучення толуеном ЙА галію з ДІК та натрієвими солями ацилгідрозонів пірвіноградної кислоти: 1 — з БГПВNa; 2 — з 4-НГПВNa; 3 — з 3-НГПВNa; 1'—3' — відповідні контрольні досліді. $C_{Ga(III)} = 2 \cdot 10^{-5} M$; $C_L = 2 \cdot 10^{-4} M$; $C_{ДІК} = 1 \cdot 10^{-4} M$; $\lambda = 560 nm$; $l = 0.3 cm$.

системи Ga—БГПВNa—ДІК складає 4–6, для Ga—(4-НГПВNa)—ДІК — 8–12, для Ga—(3-НГПВNa)—ДІК — 14–16 % об.

Вивчення впливу концентрації реагентів на вилучення ЙА галію та індію з досліджуваними реагентами показало, що для ефективного зв'язування йонів металів у комплекс достатньо 4-кратного молярного надлишку гідрозонів, а для кількісного вилучення ЙА металів необхідний 3-кратний молярний надлишок ДІК та 7-кратний молярний надлишок ДІДК по відношенню до концентрації металів.

Як екстрагенти досліджені бензен та його гомологи, естери ацетатної кислоти тощо. Найбільш ефективними виявилися бензен і толуен, тому в подальших дослідженнях застосовували толуен з огляду на його меншу токсичність [34]. Рівновага екстракційних процесів при використанні толуену досягається протягом 40–60 с для систем з використанням барвника ДІК та 80–120 с — при застосуванні ДІДК.

В оптимальних умовах утворення та екстракції ЙА металів з досліджуваними реагентами записані спектри світлопоглинання їх толуенних екстрактів, побудовані калібрувальні графіки для визначення металів і розраховані хіміко-аналітичні характеристики цих йонних асоціатів. Методом повторної екстракції та аналізом екстракту і рафінату визначені ступені вилучення металів

у вигляді їх ЙА. Результати дослідження представлені в табл. 1.

Вибірковість реакцій утворення та екстракції ЙА галію та індію з даними реагентами є однаковою. Аналогічні ЙА з цими реагентами, крім Ga(III) та In(III), утворюють Al(III), Tl(III), Fe(II, III) та за певних умов активації — йони Mn(III), Co(III), Cr(III), Rh(III), Ir(III). Визначенню галію та індію з використанням досліджуваних екстракційних систем заважають значні кількості деяких 3d-металів, зокрема Cu(II), які зв'язують ліганди в стійкий комплекс.

Усунути вплив 500-кратних кількостей Al(III) та Fe(II,III) можна додаванням фторид-йонів, а протидіяти впливу Tl(III) або взаємному впливу Ga(III) та In(III) неможливо. Тому екстракційно-фотометричне визначення галію можливе лише, якщо в досліджуваній пробі немає індію і талію (або їх відділили на ранніх стадіях аналізу), а індію — за умови відсутності галію і талію.

З даних табл. 1 видно, що найкращі хіміко-аналітичні характеристики за величиною *R* мають екстракційні системи Ga(In)—(4-НГПВNa)—ДІК, і визначення металів можливе в слабкокислому середовищі. Тому саме на основі цих екстракційних систем розроблені методики екстракційно-фотометричного визначення галію та індію.

Методами зсуву рівноваг, ізомольарних серій, молярних відношень та методом Асмуса [35] встановлено мольне співвідношення компонентів ЙА металів з досліджуваними реагентами Ga(In) : L : (ДІК, ДІДК), яке складає 1:2:1 незалежно від природи йона металу, гідразону та ціанінового барвника. З толуєних екстрактів були виділені ЙА металів у твердому стані, проведений елементний аналіз (на метал та нітроген), записані ІЧ-спектри поглинання та ПМР-спектри. Результати елементного аналізу підтверджують мольне відношення реагуючих компонентів у досліджуваних ЙА, а дані ІЧ- і ПМР-спектроскопії підтверджують α -оксизазинну таутомерну форму лігандів (L^{2-}) у складі ЙА металів (відсутність валентних коливань NH-групи в ІЧ-спектрі та сигналу амідного протону в ПМР-спектрі).

На основі проведених досліджень нами розроблені та апробовані методики екстракційно-фотометричного визначення галію та індію в складних халькогенідах. Результати представлені в табл. 2.

Пропоновані методики характеризуються простотою виконання та мають задовільні метрологічні характеристики, вони є експресними, що

Т а б л и ц я 2

Результати визначення галію та індію (мг/дм³) у складних халькогенідах ($n=6$, $P=0.95$)

Зразок *	Розраховано	Введено	Знайдено	Знайдено за [13], [36]**
Ga				
AgGaS ₂	5.77	—	5.64 ± 0.16	5.59 ± 0.23
		2.00	7.81 ± 0.19	7.71 ± 0.27
PbGa ₂ S ₄	5.87	—	5.93 ± 0.15	5.81 ± 0.21
		2.00	7.79 ± 0.21	7.93 ± 0.31
CdGa ₂ S ₄	7.34	—	7.26 ± 0.20	7.42 ± 0.30
		2.00	9.41 ± 0.22	9.23 ± 0.33
In				
CuInP ₂ Se ₆	6.40	—	6.34 ± 0.18	6.27 ± 0.26
		2.00	8.47 ± 0.21	8.36 ± 0.29
AgInP ₂ Se ₆	6.05	—	6.11 ± 0.16	6.18 ± 0.25
		2.00	8.01 ± 0.19	8.09 ± 0.29
CuInP ₂ S ₆	5.31	—	5.23 ± 0.15	5.18 ± 0.20
		2.00	7.39 ± 0.19	7.21 ± 0.26
AgInP ₂ S ₆	9.63	—	9.69 ± 0.24	9.55 ± 0.34
		1.00	10.55 ± 0.25	10.47 ± 0.35

* Наважка зразку складає 0.0100—0.0300 г; ** Ga визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії [13], In — полярографічним методом [36].

дозволяє їх рекомендувати для оперативного контролю технічних об'єктів.

Наважку зразка (0.0100—0.0300 г) розчиняли при повільному нагріванні сумішшю нітратної та сульфатної кислот. Після її розчинення утворені розчини випарювали до “мокрих солей”, охолоджували бідистильованою водою і кількісно переносили в мірну колбу на 500.0 см³. Об'єм розчину доводили до мітки бідистильованою водою. Якщо досліджувався монокристал, де маса наважки складала 1–5 мг, обирали мірну колбу на 50.0 см³.

Аліквоту об'ємом 5.0 см³ переносили в ділільну лійку, додавали 0.5 см³ водного розчину 4-НГПВNa (0.01 М), 0.5 см³ водного розчину ДІК та перемішували. Додавали 1.0 см³ ДМФА і до об'єму 10.0 см³ доводили буферним розчином з рН 6.0—6.5. Приливали 5.0 см³ толуєну та екстрагували протягом 60 с. Після розшарування фаз екстракт відділяли, за необхідності центрифугували та вимірювали оптичну густину екстракту при 561 нм у кюветах з товщиною шару 0.5—1.0 см відносно екстракту контрольного досліду. Вміст

галію знаходили за градувальним графіком або методом добавок. Індій визначали аналогічно.

При наявності в досліджуваному зразку алюмінію або феруму до аналізованого розчину додавали 0,5 см³ насиченого розчину NaF (перед добавкою розчину ДІК).

РЕЗЮМЕ. Изучено влияние различных факторов на образование и экстракцию ионных ассоциатов галлия (III) и индия (III) с натриевыми солями ацилгидразонов пировиноградной кислоты и симметричными цианиновыми красителями, производными 1,3,3-триметил-3Н-индолия. Показана возможность экстракционно-фотометрического определения галлия и индия с использованием исследуемых экстракционных систем. Разработаны методики определения галлия и индия в сложных халькогенидах.

SUMMARY. The different factors have been studied for effect on formation and extraction of ionic associations of gallium (III) and indium (III) with sodium salts acylhydrazones purivic acid and symmetrical cyanine dyes, derived 1,3,3-trimethyl-3H-indolinium. A possibility of extractive-photometric determination of gallium and indium with application of studied extractive system is has showed. A procedure for determination of gallium and indium in complex khalkogenides has been developed.

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., Алмасова А.С., Дмитрук Н.П., Засядько С.В. // Укр. хим. 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. и др. // Журн. аналит. химии. -2006. -**61**, № 6. -С. 614—619.
16. Джераян Т.Г., Шкинев В.М., Митронов А.Н. // Сб. статей по материалам I 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. Цвет. 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. хим. 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. Instrument. Anal. -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 технол. воды. -1996. -**18**, № 5. -С. 486—491.
27. Сухарев С.Н., Чундак С.Ю., Сухарева О.Ю. // Там же. -1997. -**19**, № 1. -С. 14—18.
28. Сухарева О.Ю., Сухарев С.Н., Чундак С.Ю. // Журн. аналит. химии. -2005. -**60**, № 10. -С. 1030—1035.
29. Сухарев С.Н., Сухарева О.Ю., Мишанич Н.И., Сливка М.В. // Химия и технол. воды. -2004. -**26**, № 6. -С. 567—573.
30. Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Чундак С.Ю. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 7. -С. 51—54.
31. Чундак С.Ю., Боркова С.Г., Сухарев С.М. // Тези доп. Всеукр. конф. з аналіт. хімії. -Київ, 1995. -С. 76.
32. Китаев Ю.П., Бузькин Б.И. Гидразоны. -М.: Наука, 1974.
33. Студеняк Я.И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Киев, 1994.
34. Муравьева С.И., Буковский М.И., Прохорова Е.К. и др. Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны. -М.: Химия, 1991.
35. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. -Л.: Химия, 1986.
36. ГОСТ 14048.17-77. Концентраты цинковые. Метод определения индия. -Введен в действие с 01.07.78 г.