

УДК 543.422

О. М. Захарія, О. М. Чеботарьов, М. В. Шестакова, Т. М. ЩербаковаОдеський національний університет, кафедра аналітичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИВЧЕННЯ СКЛАДУ КОМПЛЕКСНИХ ТЕТРАФТОРБОРАТІВ МЕТАЛІВ З АЗОТОВМІСНИМИ ОРГАНІЧНИМИ ОСНОВАМИ

Проведено дослідження по оптимізації умов полум'яного варіанту атомно-абсорбційного визначення ($> 5,0$ мас.%) свинцю (*Pb*), кадмію (*Cd*), цинку (*Zn*), міді (*Cu*) та індію (*In*) у відповідних комплексних тетрафторборатах з деякими азотовмісними органічними основами. Одержані результати використані при вивчанні складу продуктів синтезу перелічених елементів з морфоліном (*Mr*), бензтриазолом (*БТА*), піперидином (*ПП*), 8-оксихіноліном (*8-Ох*), о-фенантроліном (*Ph*), бензімідазолом (*БІА*), трет-бутиламіном (*тр-БА*) та бензиламіном (*БА*). Відмічена задовільна надійність та відтворюваність даних, одержаних за допомогою розробленої методики.

Ключові слова: атомно-абсорбційна спектроскопія, тетрафторборати, азотовмісні органічні основи.

Індивідуальністю та різноманітністю своїх властивостей комплексні тетрафторборати багатьох металів з азотовмісними органічними основами привертають увагу дослідників як в теоретичному, так і у практичному аспектах [1,272].

Раніше [2,30] нами була показана ефективність використання ААС під час визначення бору (*B*) в деяких азотовмісних органічних солях тетрафторборної кислоти. Дослідження показали, що крім *B* як активного компонента, що визначає цінні властивості синтезованих продуктів можуть бути використані і інші елементи, зокрема, свинець (*Pb*), кадмій (*Cd*), цинк (*Zn*), мідь (*Cu*) та індій (*In*). Однак, в кожному конкретному випадку під час синтезу відповідних матеріалів необхідна старанна оптимізація умов аналізу і встановлення факторів, які впливають на формування величини абсорбційності атомів (*A*) визначуваних елементів, тобто кількісна оцінка вірогідних систематичних похибок.

Дана робота присвячена вивченню основних особливостей полум'яного атомно-абсорбційного визначення *B*, *Pb*, *Cd*, *Zn*, *Cu* та *In* в їх комплексних тетрафторборатах з деякими азотовмісними органічними основами: морфоліном (*Mr*), бензтриазолом (*БТА*), піперидином (*ПП*), 8-оксихіноліном (*8-Ох*), о-фенантроліном (*Ph*), бензімідазолом (*БІА*), трет-бутиламіном (*тр-БА*), бензиламіном (*БА*) та створенню на базі отриманих даних простого і надійного методу аналізу відповідних синтетичних продуктів.

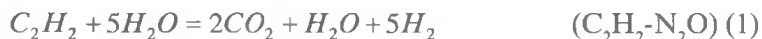
Експериментальна частина

Прилади, реактиви та матеріали. Дослідження проводили на двопроменевому атомно-абсорбційному спектрофотометрі "Сатурн"; піддіапазон вимірювань – 1:1;

стала часу – 1 с. Джерело первинного випромінювання – спектральні лампи з порожнистим катодом типу ЛСП-1; аналітичні лінії *B*, *Pb*, *Cu*, *Zn*, *Cd* та *In*: 249,7; 283,3; 325,4; 213,9; 228,8 та 303,9 нм відповідно. Допоміжні стандартні розчини з відомим атестованим вмістом елементів що вивчаються приготували із відповідних Державних стандартних зразків розчинів металів (ДСЗРМ) виробництва СКТБ ФХІ НАН України (м. Одеса). Значення абсорбційної здібності атомів кожного з елементів (*A*) реєстрували за допомогою самописника КСП-4.

Методика експерименту. Розглядали внесок основних параметрів полум'я складу $C_2H_2-N_2O$ (визначення *B*) і C_2H_2 -повітря (визначення решти елементів): відносного вмісту окисника α , висоти його фотометруємої зони над щілиною пальника (*h*), а також складу розчинів аналізованих матеріалів на величину абсорбційності атомів перелічених елементів.

При цьому припускали, що значення $\alpha=1$ відповідає стехіометричному складу компонентів обох типів полум'я, а їх горіння протікає відповідно рівнянням реакцій:



$\alpha > 1$ відповідає полум'ю збідненому, а $\alpha < 1$ – збагаченому горючим газом C_2H_2 .

Величину параметра *b* регулювали в діапазоні значень – 0,30-0,90, які характеризують найбільш важливу для аналітичної практики ААС область співвідношень витрат горючого газу і окисника, змінюючи для цього витрату C_2H_2 при постійній витраті окисника ($7,4 \text{ л} \cdot \text{хв}^{-1} - N_2O$ та $9,68 \text{ л} \cdot \text{хв}^{-1} - \text{повітря}$).

Під час розрахунку значень параметра *b* в полум'ї C_2H_2 -повітря, вміст в окиснику – кисню (O_2) приймали рівним 20,95 % об.

Результати дослідження

Експериментально встановлено, що на відміну від *Pb*, *Cd*, *Zn*, *Cu* та *In* для *B* внесок параметрів α (рис.1) і *h* (рис.2) до величини абсорбційності атомів (*A*) є значно суттєвим. Причому, область значень α , яка відповідає максимальній величині *A* бору обмежена відносно невеликим інтервалом $\alpha - 0,35-0,37$, в той час, як для решти елементів вплив α на величину *A* не є таким суттєвим.

Дослідження показали, що характер просторового розподілу атомів усіх визначуваних елементів (виключно *B*) за висотою фотометруємої зони полум'я над щілиною пальника (*h*) в цілому не залежить від величини параметра *a*. При цьому, присутність в аналізованих розчинах синтезованих продуктів до $1,0-2,0 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ їх основних компонентів: фторидів (F^-), бору (*B*), тетрафторборат-іонів (BF_4^-), а також вказаних органічних основ не справляє статистично значного впливу на результати атомно-абсорбційного визначення *Pb*, *Cd*, *Zn*, *Cu*, *In* та *B*.

В оптимізованих умовах (табл.1) розглядали основні аналітичні залежності $A=f(C)$, встановлювали інтервали визначуваних концентрацій перелічених елементів, а також оцінювали відтворюваність результатів вимірювань (*S*), відповідних значень аналітичного сигналу.

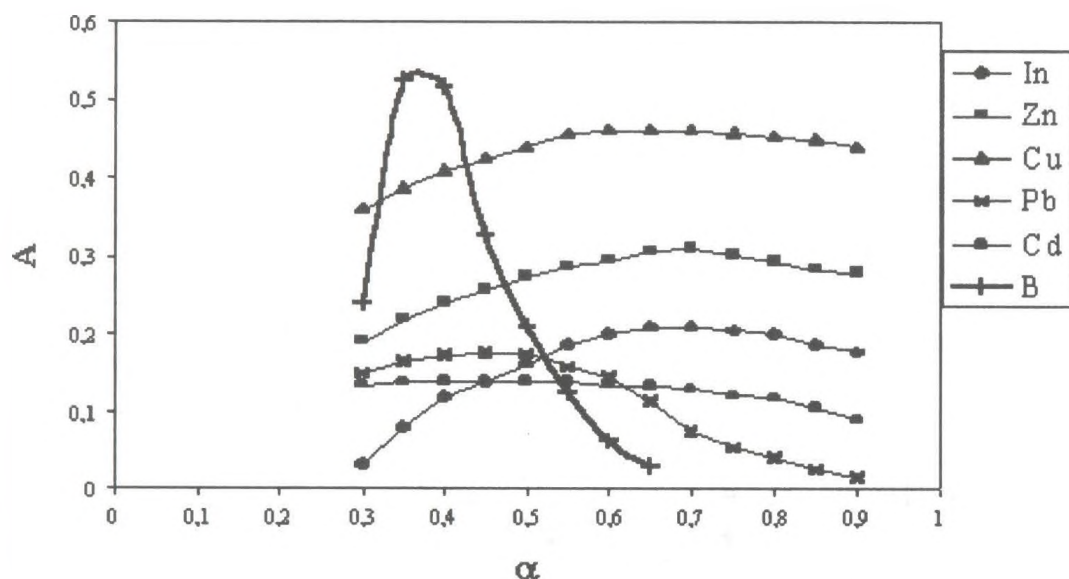


Рис.1. Вплив складу полум'я (параметра α) на величину абсорбційності (A) атомів визначуваних елементів

Із наведених даних видно (рис.3), що при розведенні аналізованих розчинів до концентрацій елементів, яким відповідають значення $A - 0,2-0,5$ відносна похибка результатів полум'яного атомно-абсорбційного визначення у запропонованих умовах не перевищує 2 % ($S_r < 0,02$). Це дає можливість проводити досить точне визначення їх відносно високих концентрацій (від 0,1 мас. % і вище) в синтезованих матеріалах.

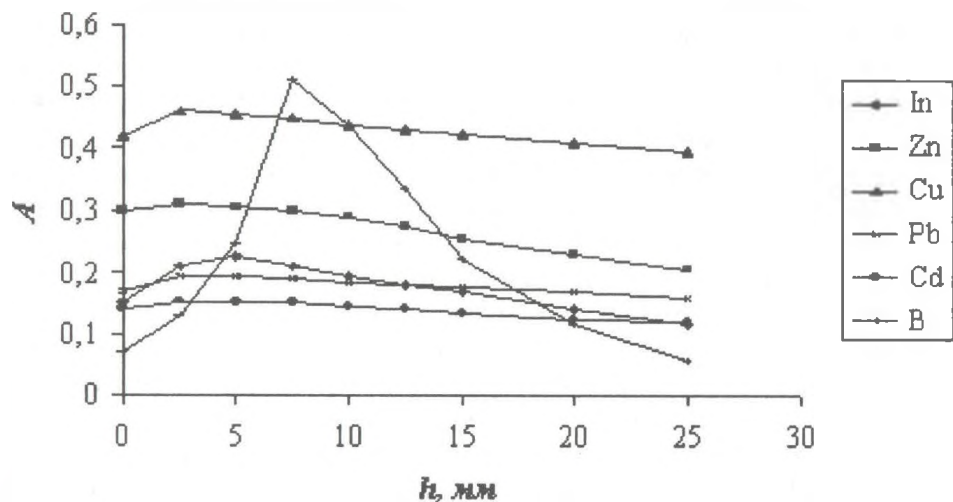


Рис. 2. Залежність величини абсорбційності атомів (A) визначуваних елементів від висоти фотометруємої зони полум'я (h) над щілиною пальника

Об'єктами дослідження були продукти взаємодії комплексних тетрафторборатів Pb , Cd , Zn , In , Cu і B з переліченими вище азотовмісними органічними основами.

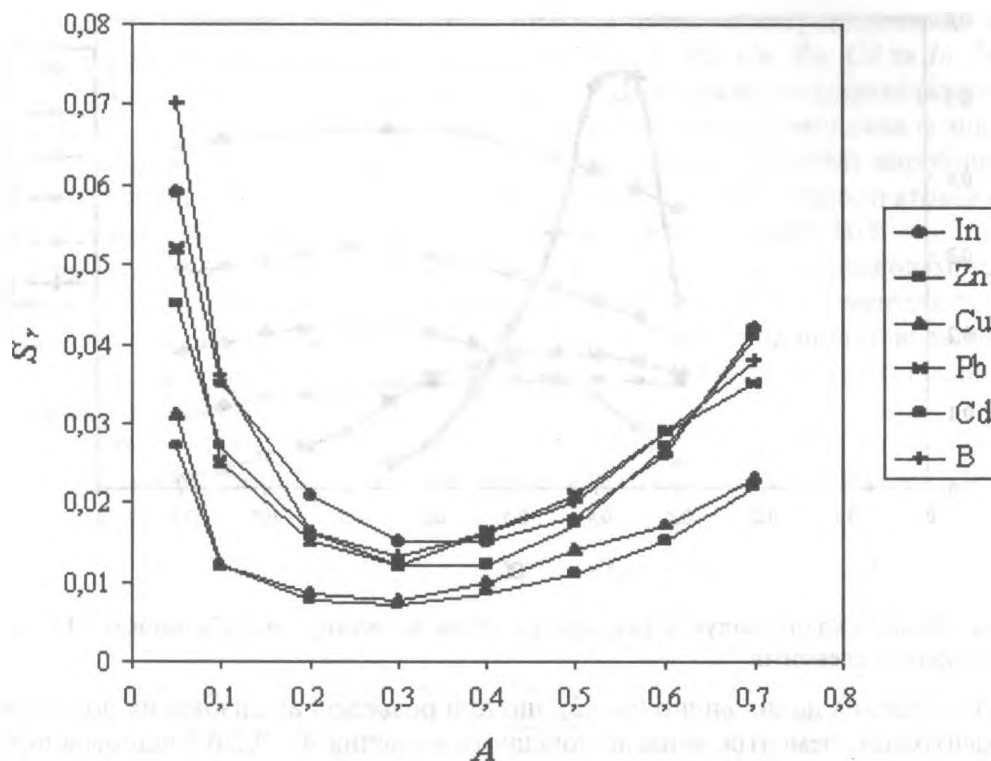


Рис. 3. Залежність величини відносного стандартного відхилення (S_r) від абсорбційності атомів (A) визначуваних елементів

При цьому аналізовані зразки (наважка – 0,100-0,500 г) вміщували в фторопластові хімічні склянки розчиняли на протязі 1,5-2 годин на водяній бані в 10-15 мл розбавленої азотної кислоти (1:2), після чого кількісно переносили в мірні колби із поліпропілену місткістю 100 мл. Кінцевий об'єм розчинів доводили до відповідної позначки дистильованою водою. Розведення отриманих аналітів (5-100 разів) проводили потім таким чином, щоб розрахована концентрація Pb , Cd , Zn , In , Cu і B в приготовлених для безпосереднього аналізу розчинах відповідала мінімальним значенням S_r вимірюваного аналітичного сигналу кожного з елементів (рис. 3).

В зв'язку з тим, що вплив основних компонентів аналізованих продуктів на результати визначення Pb , Cd , Zn , In , Cu і B є статистично незначним, як стандартні використовували водні розчини, які вміщували їх відомі концентрації. Ці розчини були приготовлені послідовним розведенням в 2,5-10 разів відповідних ДСЗРМ.

Стандартні і досліджувані розчини зрівнювали за вмістом азотної кислоти, яку використовували в процесі попередньої підготовки проб до аналізу.

Отримані дані покладено в основу методики визначення відмічених елементів у відповідних комплексних сполуках, загальний склад яких встановлений також методами елементного та титриметричного аналізу може бути представлений як: $M(BF_4)_m \cdot nL$, де M – метал, а L – органічна основа (ліганд); $m=3$ у разі In , для решти металів $m=2$. Для сполук $In(BF_4)_2 \cdot nL$ $n=2$ у комплексах з Ph і $ПП$; $n=4$ у випадку Mr , $ПП$, $БА$, $БІА$, $mp-БА$; $n=6$ з $БТА$ і $8-Ох$. У сполуках Pb , Cd , Zn та Cu з Mr , $ПП$, $БА$, $mp-БА$ і Ph $n=2$; для комплексів з $БІА$ $n=4$, а з $БТА$ і $8-Ох$ $n=6$.

Таблиця 1

Умови полум'яного атомно-абсорбційного визначення *Pb*, *Cd*, *Zn*, *In*, *Cu* і *B* в їх комплексних тетрафторборатах з деякими азотовмісними органічними основами

Елемент	Аналітична лінія, нм	Витрати газів полум'я, л·хв. ⁻¹		Інтервал визначуваних концентрацій мкг·мл ⁻¹	Відносне стандартне відхилення (<i>S_r</i>)
		C ₂ H ₂	окисник		
<i>Pb</i>	283,3	2,2	9,25	2,0-50	0,012-0,052
<i>Cd</i>	228,8	2,1	9,28	0,1-5,0	0,007-0,027
<i>Cu</i>	324,5	2,1	9,28	0,25-5,0	0,007-0,031
<i>In</i>	303,9	2,0	9,35	2,5-70	0,015-0,059
<i>B</i>	249,7	1,7	10,1	50-500	0,013-0,070
<i>Zn</i>	231,9	2,0	9,35	0,2-4,5	0,012-0,045

Примітка: при визначенні бору *h* дорівнює 7,5; а для останніх елементів – 2,5 мм.

Як видно з (табл.2) представлені дані атомно-абсорбційного та титриметричного визначень елементів в їх деяких комплексних тетрафторборатах характеризуються достатньою збіжністю, що засвідчує надійність та правильність результатів, одержаних за допомогою розробленої методики.

Таблиця 2

Результати атомно-абсорбційного визначення *Pb*, *Cd*, *Zn*, *Cu*, *In* і *B* в деяких комплексних тетрафторборатах

Сполука	Визначений вміст елементу ($\bar{C} \pm \Delta c$) мас.%						
	Метал			Бор			Титриметрично
	ААС	<i>S_r</i>	Розрахунок	ААС	<i>S_r</i>	Розрахунок	
Cu(BF ₄) ₂ ·4БІА	9,07±0,10	0,0095	9,01	3,05±0,05	0,013	3,10	9,04
Cu(BF ₄) ₂ ·2БА	14,05±0,14	0,0085	14,11	1,62±0,04	0,016	1,65	14,28
Zn(BF ₄) ₂ ·6·8-Ох	7,93±0,12	0,012	8,01	2,68±0,04	0,013	2,72	8,15
Zn(BF ₄) ₂ ·4БІА	9,09±0,13	0,012	9,14	3,14±0,05	0,013	3,09	9,56
Cd(BF ₄) ₂ ·2Мг	14,15±0,13	0,0073	14,21	4,76±0,09	0,015	4,69	14,16
Cd(BF ₄) ₂ ·2ПП	14,27±0,13	0,0075	14,33	4,82±0,08	0,014	4,73	14,45
Pb(BF ₄) ₂ ·6·8-Ох	16,35±0,26	0,014	16,55	1,81±0,04	0,016	1,73	16,65
Pb(BF ₄) ₂ ·4БІА	24,61±0,37	0,012	24,27	2,51±0,05	0,017	2,53	24,35
In(BF ₄) ₃ ·4тр-БА	16,78±0,29	0,015	16,67	4,80±0,08	0,013	4,85	16,80
In(BF ₄) ₃ ·4 Мг	15,78±0,31	0,016	15,85	4,40±0,08	0,014	4,48	15,80

Примітка: наведені данні одержані при загальній кількості елементо-вимірювань для кожного методу (n) = 5 і $P = 0,95$.

Література

1. Чеботарев А. Н., Шестакова М. В., Щербакова Т. М., Хорунов В. Ф., Никитин В. И. // Журн. неорг. химии. — 1993. — Т. 38. № 2. — С. 272-275.
2. Захария А. Н., Новак И. В., Чеботарев А. Н., Жила С. И. Заводская лаборатория. — 1991. — Т. 57. № 11. — С. 30-31.

Захария А. Н., Чеботарев А. Н., Шестакова М. В., Щербакова Т. М.
Одесский национальный университет, кафедра аналитической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА КОМПЛЕКСНЫХ ТЕТРАФТОРБОРАТОВ МЕТАЛЛОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ

Резюме

Проведено исследование по оптимизации условий пламенного варианта атомно-абсорбционного определения ($> 5,0$ мас.%) свинца, кадмия, цинка, меди и индия в соответствующих комплексных тетрафторборатах с некоторыми азот-содержащими органическими основаниями. Полученные результаты использованы при изучении состава продуктов синтеза тетрафторборатов перечисленных элементов с морфолином, бензтриазолом, пиперидином, 8-оксихинолином, *о*-фенантролином, бензимидазолом, трет-бутиламином и бензиламином. Отмечена удовлетворительная надежность и воспроизводимость данных полученных при помощи разработанной методики.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектрометрия, тетрафторбораты, азотсодержащие органические основания.

Zacharia A. N. , Chebotarev A. N. , Shestakova M. V. , Scherbakova T. M.
I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Analytical Chemistry
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

THE ATOMIC ABSORPTION STUDIED OF COMPOSITION OF TETRAFLUOROBORATE METAL COMPLEXES WITH NITROGEN ORGANIC BASE COMPOUNDS.

SUMMARY

The research on optimization of conditions of flame variant of atomic absorption determination ($> 5,0$ % mass.) of lead, cadmium, zinc, copper and indium were carry out in tetrafluoroborate complexes with nitrogen organic base compounds. The results recieved were use to investigation of composition on tetrafluoroborates of listed elements with morfoline, benztriazole, piperidine, 8-oxyquinoline, *o*-phenantroline, benzimidazole, third-butylamine and benzilamine. Satisfactory precision and reproducibility of the results obtained by elaborated method have been marked.

Key words: atomic absorption spectrometry, tetrafluoroborates, nitrogen organic base compounds.