

УДК 543.422.3: 543.054

А. Н. Чеботарёв, Е. М. Рахлицкая, А. Н. ЗахарияОдесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
химический факультет, кафедра аналитической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса 65082, Украина, e-mail: alexch@ukr.net**СОРБИЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
Al(III), Ga(III), In(III) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНЭРОСИЛА, ИМПРЕГНИРОВАННОГО
ПОЛЯРНЫМ РАСТВОРИТЕЛЕМ**

Разработаны методики сорбционно-спектрофотометрического определения микроколичеств Al(III), Ga(III), In(III), включающие предварительное разделение элементов-аналогов с использованием диметилхлорсиланэросила (ДМХСА), импрегнированного полярным растворителем - этанолом или ацетоном при варьировании pH. Оптимизированы условия количественной десорбции Ga и In с поверхности ДМХСА при помощи УЗ-излучения. Спектрофотометрическое определение Al, Ga, In, находящихся в отдельных порциях раствора, осуществляли с ксиленоловым оранжевым по известным методикам. Методики апробированы на оборотных водах глиноземного производства.

Ключевые слова: сорбция, алюминий, галлий, индий, диметилхлорсиланэросил, спектрофотометрия.

Введение

В связи с широким использованием алюминия как конструкционного материала и легирующего компонента, а также быстрыми темпами развития химии его элементов-аналогов Ga(III) и In(III), актуальной задачей является разработка простых, чувствительных и селективных методик их определения при совместном присутствии в сложных объектах различного природного и промышленного происхождения, где они сопутствуют друг другу, вследствие подобия химических и кристаллохимических свойств. Существующие методы определения Al(III), Ga(III), In(III) имеют либо сложное аппаратное оформление и обслуживание (атомная абсорбция, эмиссионный спектральный анализ и др.), либо малоселективны, как в случае спектрофотометрических методов, так как реакции элементов-аналогов с органическими реагентами, как правило, протекают с образованием аналитических форм, близких по химико-аналитическим характеристикам [1]. Из огромного числа предложенных фотометрических реагентов наибольшее распространение для определения алюминия получили алюминон, 8-гидроксихинолин, стильбазо, эриохромцианин R, дифенилкарбазон, хромазуол S, ксиленоловый оранжевый [2]; для галлия и индия наиболее эффективными считают пирокатехиновый фиолетовый, ксиленоловый оранжевый, метиловый синий, эриохромцианин, родамин С [3,4]. Однако при совместном присутствии элементов-аналогов подгруппы алюминия предложенные реагенты, как правило, малоселективны. Традиционными приемами повышения избирательности и чувствительности в спектрофотометрическом анализе сложных смесей до настоящего времени остаются: синтез новых селективных реагентов [5,6]; маскирование сопутствующих веществ [7]; модифицирование известных методик определения с использованием в качестве одного из

компонентов-лигандов поверхностно-активное вещество [8]; изменение природы реакционной среды за счет различных органических растворителей для прохождения фотометрических реакций [9]; предварительное осаждение мешающих элементов, основанное на различиях кислотно-основных свойств их гидроксидов, которое, однако, осложняется соосаждением отделяемых компонентов [2].

Конкурентоспособными в данном случае могут быть комбинированные методы анализа с предварительным концентрированием и разделением целевых микрокомпонентов и последующим их спектрофотометрическим определением [10-12]. В числе наиболее перспективных методов разделения и концентрирования можно выделить сорбционные методы, которые характеризуются высокой эффективностью, экологической безопасностью и простотой выполнения. Нами [13,14] для разделения и концентрирования Al(III), Ca(III), In(III) при их совместном присутствии, предложена организованная система (ОС) диметилхлорсиланаэросил (ДМХСА) - полярный растворитель (ПР) {ОС (ДМХСА - ПР)}. При этом, сорбционное разделение обусловлено кинетическими и термодинамическими различиями в способности исследуемых элементов к гидролизу, а также участием в сорбционно-экстракционных процессах гидрофобно закрепленного по металльным группам ДМХСА слоя ПР, который селективно поглощает из водного раствора при оптимальных рН только нейтральные гидроксоформы легкогидролизуемых элементов с последующим их массопереносом к силанольным группам кремнеземной матрицы ДМХСА, где они сорбционно закрепляются за счет образования мостиковых химических связей [15]. При варьировании рН сорбции и природы ПР Ca(III) и In(III) были сконцентрированы в отдельных порциях {ОС (ДМХСА - ПР)}, которые отделяли фильтрованием или центрифугированием, а Al(III) оставался в растворе. Для дальнейшего спектрофотометрического определения элементов-аналогов подгруппы алюминия в качестве единого реагента использовали ксиленоловый оранжевый (КО).

Цель работы - разработка сорбционно-спектрофотометрических методов определения микроколичеств элементов-аналогов Al(III), Ca(III), In(III) после их предварительного разделения и отделения от мешающих и сопутствующих ионов с использованием ДМХСА, импрегнированного этанолом или ацетоном.

Материалы и методы исследования.

Водный 0,1 % раствор КО готовили растворением соответствующей массы реагента, квалификации «ч.д.а.» в определенном объеме дистиллированной воды. Исходные растворы Al(III), Ca(III), In(III) с концентрацией 1 мг/см³ готовили из стандартных образцов аттестованных растворов, предоставленных СКТБ с ОП ФХИ им. А.В. Богатского НАН Украины. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных непосредственно перед проведением эксперимента. Значение рН среды контролировали на иономере ЭВ-74 с электродной системой, состоящей из стеклянного (ЭСЛ - 4307) и хлоридсеребряного (ЭВЛ-1МЗ-50) электродов.

В качестве сорбента для разделения элементов-аналогов подгруппы алюминия использовался ДМХСА, поверхность которого на 99,9% гидрофобна. В качестве растворителей-гидрофилизаторов поверхности ДМХСА использовали этанол (Et) и ацетон (Ac). Подробная методика разделения описана нами в работах [13, 14]. Сорбционное разделение Al(III), Ca(III) и In(III) в трехкомпонентных растворах осуществляли в статическом режиме в 2 стадии: отделение микроколичеств Ca(III)

от Al(III) и In(III) в виде их нейтральных гидрокомплексов при pH = 2,7, используя {ОС (ДМХСА - Ас)}; оставшиеся в растворе In(III) и Al(III) разделяли при pH = 5 с помощью {ОС (ДМХСА - E⁺)}.

Десорбцию (Б, %) Ca(III) и In(III) с поверхности {ОС (ДМХСА - ПР)} изучали в динамических условиях используя дистиллированную воду и водные растворы NH₄Cl, NaCl, H₂BO₄ объемом 5[^]50 см³ с концентрацией в пределах 0,01Ммоль/л, а также ультразвуковое излучение (**УЗИ**). Для ультразвуковой десорбции использовали диспергатор ультразвуковой УЗДН-А. Десорбцию рассчитывали по формуле: $D, \% = V \cdot c_{\text{дес}} \cdot 100 / A \cdot t$, где V - объем раствора, см³; m - масса сорбента, г; c_{дес} - равновесная концентрации адсорбата в растворе после десорбции, моль-дм⁻³; A - количество адсорбированного компонента, моль·г⁻¹.

Оптические плотности растворов КО и его комплексов с Al(III), Ca(III), In(III) измерялись на спектрофотометре СФ-56.

Результаты эксперимента и их обсуждение.

После разделения Ca(III) и In(III) оказывались сконцентрированными в отдельных порциях {ОС (ДМХСА - ПР)}, поэтому для их дальнейшего спектрофотометрического определения изучены условия их десорбции с поверхности {ОС (ДМХСА - ПР)} с помощью дистиллированной воды и водных растворов XH₄Cl, IаС1, H₂80₄. Обычно используемые для десорбции ионообменно поглощаемых элементов растворы разной концентрации XH₄Cl, PaС1 и дистиллированная вода в данных случаях оказались неэффективны (D ≈ 10% при объеме элюэитов более 100 мл), что является доказательством прочного закрепления сорбатов на поверхности {ОС (ДМХСА - ПР)}. Заметная десорбция рассматриваемых элементов (Al (60%), In (55%), ва (45%) достигается в случае растворов H₂80₄ (1моль/л). Таким образом, при использовании исследуемых элюэитов не удалось достигнуть количественного извлечения Ca(III) и In(III) с поверхности {ОС (ДМХСА - ПР)}. Нами изучены и оптимизированы условия десорбции Ca(III) и In(III) с использованием УЗИ. Для этого, полученный после разделения концентрат помещали в водные растворы H₂80₄ (У=10мл) с определенным значением кислотности среды в интервале pH (1[^]6) и обрабатывали ультразвуком. Изучено влияние интенсивности и времени облучения, а также pH водной фазы на степень десорбции исследуемых элементов (рис 1). Из представленных рисунков 1(а, б, в), следует, что максимальная степень десорбции наблюдается при интенсивности излучения 22,5 Вт/см² (рис 1а); оптимальное время десорбции извлеченного металла с поверхности ДМХСА в водный раствор с pH 1 (рис 1в) составляет 45минут (рис 1б). Как видно из представленных рисунков, при использовании УЗИ в оптимизированных условиях возможна количественная десорбция Ca(III) и In(III).

Методика определения состоит в следующем. На аналитических весах взвешивали 0,1г ДМХСА, помещали навеску в сухую коническую колбу вместимостью 100 см³ и с целью гидрофиллизации поверхности ДМХСА добавляли 1,25 мл ацетона. В стаканы на 50 см³ отбирали 25 мл исследуемого трехкомпонентного раствора содержащего смесь катионов Al(III), Ca(III), In(III), устанавливали pH 2,7 добавлением различных объемов H₂BO₄ и NaOH (0,1 моль-дм⁻³, 1 моль-дм⁻³). Полученные растворы количественно переносили в конические колбы с заранее полученной {ОС (ДМХСА - Ас)} и помещали на 60 минут для сорбции в

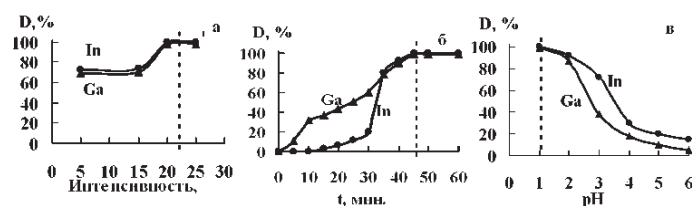


Рис. 1. Зависимость степени ультразвукового извлечения Ga(III) и In(III) с поверхности ДМХСА от: а - интенсивности УЗИ; б - времени облучения; в - pH водной фазы.

установку механического встряхивания с термостатом открытого типа Е1рап-357 и частотой 150 циклов \cdot мин⁻¹. Концентрат, содержащий Ca(III) отделяли от раствора фильтрованием. В оставшемся растворе, содержащем Al(III) и In(III), устанавливали pH 4 и повторно проводили сорбцию в статическом режиме в течение 60 минут при использовании {OC (ДМХСА - E1)}. Концентраты Ga(III) и In(III) количественно переносили в отдельные стаканы, добавляли 10 мл раствора с pH 1 и обрабатывали УЗИ в оптимальных условиях. Микроколичества алюминия после отделения элементов-аналогов, а также Ga(III) и In(III) после десорбции определяли с КО по известным методикам [16-18] при λ - 550 нм для Al(III) и Ga(III); 560 нм для In(III) согласно градуировочным графикам: Al ($y = 0,529x - 0,038$); Ga ($y = 0,137x - 0,023$); In ($y = 0,249x - 0,0198$).

Результаты определения Al(III), Ga(III), In(III) в модельных растворах представлены в табл. 1.

Правильность, воспроизводимость и возможность использования разработанных методик для определения микроколичеств элементов-аналогов на практике подтверждают результат их проверки по схеме «введено-найдено», при сравнении результатов полученных методом атомно-абсорбционной спектроскопии, а также при оценке рассчитанных значений относительного стандартного отклонения. Значения ξ % для различных мольных соотношений рассматриваемых компонентов находятся в следующих пределах: Al(0,6 \div 0,8), Ca(2,3 \div 7,7), In(3,4 \div 8,7). Установлено, что определению Ca(III) и In(III) не мешает 100 кратный избыток Pb²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Sn(IV), Cu²⁺, Mn²⁺. Однако, в присутствии Ti(IV), Bi(III) и Fe(III) получены завышенные результаты, так как для рассматриваемых элементов сорбционно-десорбционные процессы проходят в тех же условиях, что и для Ga(III) и In(III).

Для апробации разработанных методик проведен анализ оборотных вод глиноземного производства (способ Байера), результаты которого представлены в табл. 1. Учитывая сложный состав реальных объектов и мешающее влияние Ti(IV), Bi(III) и Fe(III), при анализе необходимо включать в методику дополнительную стадию предварительного сорбционного отделения Ti(IV), Bi(III) при pH 1. Мешающее влияние катионов Fe(III) традиционно устраняют, маскируя его аскорбиновой или винной кислотами.

Таблица 1
 Результаты сорбционно-спектрофотометрического определения Al(III), Ga(III),
 In(III) с ксиленовым оранжевым с использованием {ОС (ДМХСА - Et)}.
 (n=5; P=0,95)

| Объект анализа | | | Найдено после десорбции, мкг/мл | | | | | | | | |
|---|------|------|---|-------|-----------------|-------|------------------|-------|--|-------|--|
| А. Модельные растворы, введено Al: Ga: In, мкг/мл | | | Сорбционно-спектрофотометрический метод | | | | | | Атомно-абсорбционно-спектрофотометрический метод | | |
| Al | Ga | In | Al | Sr, % | Ga | Sr, % | In | Sr, % | Ga | In | |
| 5,00 | 5,00 | 5,00 | 4,851 ±0,045 | 0,8 | 4,757 ±0,230 | 3,9 | 4,890 ±0,292 | 4,8 | 4,95 | 4,93 | |
| 0,50 | 0,50 | 5,00 | 0,491 ±0,004 | 0,6 | 0,468 ±0,041 | 6,2 | 4,804 ±0,272 | 4,6 | 0,49 | 4,99 | |
| 5,00 | 0,50 | 0,50 | 5,010 ±0,023 | 0,4 | 0,475 ±0,031 | 5,3 | 0,466 ±0,036 | 6,2 | 0,48 | 0,49 | |
| 0,50 | 5,00 | 0,50 | 0,509 ±0,002 | 0,3 | 4,790 ±0,134 | 2,2 | 0,464 ±0,034 | 5,8 | 4,89 | 0,48 | |
| 5,00 | 0,50 | 5,00 | 4,965 ±0,043 | 0,7 | 0,486 ±0,029 | 4,7 | 4,735 ±0,304 | 5,2 | 0,49 | 4,95 | |
| 5,00 | 5,00 | 0,50 | 4,990 ±0,037 | 0,6 | 4,667 ±0,222 | 3,8 | 0,457 ±0,040 | 7,1 | 4,97 | 0,47 | |
| 0,50 | 5,00 | 5,00 | 0,486 ±0,002 | 0,4 | 4,700 ±0,241 | 4,0 | 4,657 ±0,378 | 6,5 | 4,96 | 4,98 | |
| Б. Обратные воды глинозеного производства** | | | 3,478 ±0,144 | 3,3 | 0,812 ±0,044 | 4,3 | *0,214 ±0,020 | 9,9 | 0,84 | *0,23 | |

* Концентрация 1п определена методом стандартных добавок.

** Сопутствующие ионы: Bi³⁺, Ti(IV), Fe³⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Sn(IV), Cu²⁺, Mn²⁺.

Таким образом, разработанные методики сорбционно-спектрофотометрического определения микроколичеств Al(III), Ga(III), In(III) характеризуются простотой, исключением токсичных органических растворителей, как в случае экстракционного концентрирования, хорошей селективностью за счет предварительного разделения, надежностью и достоверностью результатов при использовании для десорбции Ca(III) и In(III) ультразвукового излучения в оптимизированных условиях.

Литература

1. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак; Перевод с польск. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. - 711 с.
2. Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия. (Серия «Аналитическая химия элементов») - М.: Наука, 1971. - 267 с.
3. Ахмедин М.К., Глуценко Е.Л. Исследование реагентов для спектрофотометрического определения галлия II Ж. аналит. химии. - 1967. - Т. 19, вып.5. - С. 556-560.
4. Ямольский М.З. К вопросу о выборе реактивов для колориметрического определения индия и галлия II Труды комиссии по аналит. химии. - 1958. — Т.8.—С. 141-146.

5. Басаргин Н.Н., Исаев Э. И. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. - М.: Наука, 1986. - 200с.
6. Алиева Р.А., Алиева Ф.С., Чырагов Ф.М. Бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо)бензидин как реагент для фотометрического определения алюминия. *И Ж. аналит. химии.* - 2006. - Т. 61, №7. - С. 686-689.
7. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии. - М.: Наука, 1990. - 222 с.
8. Нагиев Х.Д., Кулиева Ф.В., Гамбаров Д.Г. Фотометрическое определение галлия в присутствии алюминия. *И Ж. аналит. химии.* - 2007. -Т.62, №8. -С. 811-813.
9. Петрова Т.В., Матвеев Н.А., Иванов В.М., Саввин С.Б. Влияние органических растворителей на кислотную ионизацию пирамидина М и реакции его комплексообразования с галлием и ирием. *И Ж. аналит. химии.* - 1986. - Т. 41, вып.1. - С. 35-40.
10. Liu J.S., Chen H., Chen X.Y., Guo Z.L., Hu Y.C., Liu C.R., Sun X.Z. Extraction and separation of In(III), Ga(III) and Zn(II) from sulfate solution using extraction resin. //Hydrometallurgy. - 2006. -V. 82. - P. 137-143.
11. Divrikli U., Soylak M., Elci L. Separation and enrichment of gallium(III) as 4-(2-thiazolylazo)resorcinol (TAR) complex by solid phase extraction on Amberlite XAD-4 adsorption resin *И Environ. Analysis.* - 2003. -V. 36. - P. 839-852.
12. Джераян Т.Б., Шкинев В.М., Резник А.М., Митронов А.Н., Карандашев В.К. Экстракционнофотометрическое определение галлия фенилфлуороном в щелочно-карбонатных растворах в присутствии полиэтиленгликоля. *И Ж. аналит. химии.* - 2006. - Т. 61, № 6. - С. 614-619.
13. Патент України на корисну модель № 62771. Спосіб ультратонкого відокремлення мікрокількостей алюмінію (III) від його елементів-аналогів галію (III) та індію (III). *И Чеботарьов О.М., Рахлицька О.М.*; заявник та патентовласник Одеса, ОНУ ім. І.І. Мечникова. - № у 2011 02981; заяв. 14.03.2011; надр.12.09.2011, Бюл.№ 17.
14. Патент України на корисну модель №70433. Спосіб ультратонкого розділення елементів-аналогів галію (III) та індію (III) *И Чеботарьов О.М., Рахлицька О.М.*; заявник та патентовласник Одеса, ОНУ ім. І.І. Мечникова. - № у2011 14071; заяв.29.11.2011;надр.11.06.2012, Бюл.№ 11.
15. Чеботарев А.Н., Рахлицькая Е.М. Адсорбционные свойства диметилхлорсиланаэросила, модифицированного диполярным растворителем *И Укр. хим. журнал.* - 2010. - Т. 76, № 9. - С. 36-42.
16. Тихонов В.Н. Фотометрическое определение алюминия с использованием ксиленолового оранжевого. *И Ж. аналит. химии.* - 1965. - Т. 20, вып. 9. - С. 941- 946.
17. Киш П., Головей М.И. Спектрофотометрическое изучение реакции галлия с ксиленоловым оранжевым. *И Ж. аналит. химии.* - 1965. - Т. 20, вып. 7. - С. 794-799.
18. Баадасарое К.Н., Коваленко П.Н., Шемякина М.А. Изучение комплексов индия, кадмия, висмута с ксиленоловым оранжевым и их использование для фотометрического определения названных элементов. *И Ж. аналит. химии.* - 1968. - Т. 23, вып. 4. - С. 515-520.

Стаття надійшла до редакції 02.03.14

О. М. Чеботарьов, О. М. Рахлицька, О. М. Захарів

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,
хімічний факультет, кафедра аналітичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса 65026, Україна, e-mail: alexch@ukr.net

**СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Al (III),
Ga (III), In (III) З ВИКОРИСТАННЯМ
ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНАЕРОСИЛА, ІМПРЕГНОВАНОГО
ПОЛЯРНИМ РОЗЧИННИКОМ**

Резюме

Розроблені методики сорбційно-спектрофотометричного визначення мікрокількостей Al (III), Ga (III), In (III), що включають попереднє розділення елементів-аналогів з використанням диметилхлорсиланаэросила (ДМХСА), імпрегнованого полярним розчинником - етанолом або ацетоном при варіюванні рН. Оптимізовано умови кількісної

десорбції Oa і In з поверхні ДМХСА за допомогою УЗ-випромінювання. Спектрофотометричне визначення Al , Oa , In , що знаходяться в окремих порціях розчину, здійснювали з ксиленоловим оранжевим за відомими методиками. Методики апробовані на оборотних водах глиноземного виробництва.

Ключові слова: сорбція, алюміній, галій, індій, диметилхлорсиланаеросил, спектрофотометрія.

A. N. Chebotaryov, E. M. Rakhlytskaya, A. N. Zakhariya

I.I. Mechnikov Odessa National University,

Department of Analytical Chemistry,

Dvoryanskaya St., 2, 65026, Odessa, Ukraine, e-mail: alexch@ukr.net

**SORPTION-SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF Al (III),
 Ga (III), In (III) BY USING DIMETHYLCHLOROSILANEAEROSILE,
IMPREGNATING BY POLARITY SOLVENT**

Summary

The sorption-spectrophotometric determination techniques (methodic) of Al (III), Ga (III), In (III) microquantities has been developed, including previously separation of elements-analogs with the use of dimethylchlorosilane-aerosile (**DMCSA**), impregnated by polar organic solvent - ethanol or acetone depending on pH. The conditions of Ga and In quantitative desorption from DMCSA surface by using ultrasonic radiation were optimized. Spectrophotometric determination of Al , Ga , In , located in separate portions of the solution, was carried out with xylene orange by known methods. The methodic was tested on circulating waters of alumina production.

Keywords: adsorption, aluminum, gallium, indium, dimethylchlorosilane-aerosile, spectrophotometry.