

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 молибдодольфрамгаллата 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 молибдодольфрамгаллату $\text{GaMo}_2\text{W}_2\text{O}_{40}^{3-}$ з барвником кристалічним фіолетовим (КФ) у водному розчині та екстрактах в метилізобутилкетоні. Встановлено склад асоціату, оцінена його стійкість в екстракті. Розроблено чутливу методику 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 ($\text{GaMo}_2\text{W}_2\text{O}_{40}^{3-}$) 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., Поришина Е. В. // Журн. аналит. химии. -1995. -50, № 7. -С. 740—746.
7. Wang Z. // Anal. Chem. (кит.). -1986. -14, № 1. -Р. 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

Краситель	Водная фаза	Органическая фаза	λ , нм	$\epsilon \cdot 10^4$, $\frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{см}}$	Предел обнаружения, мкг/мл	Мешают определению	Литература
ДФВТИ	0.5 М H ₂ SO ₄ , 0.01 М KI	Толуол	573	16	0.01—2.0	—	[5]
ДТВТИ	1.2—4М H ₃ PO ₄ , 0.02 М KI	Бензол	580	20	—	Hg, Bi, In, Pb, Cu (II), Ag	[6]
Голубой основной бирюзовый	pH 3, 7, KI	—	632	—	0.02—0.60	Pb, Sn (II), Fe (II), Bi (III), Sb (III, V), Ag, Cu (II), Hg (I), S ²⁻	[2, 4]
Бриллиантовый зеленый	pH 3, 8, KI	—	630	—	0.02—0.80	То же	[1, 2]
Малахитовый зеленый	pH 3, 8, KI	—	620	—	0.02—1.20	То же	[1, 2]
Кристаллический фиолетовый	pH 3, 2, KI	—	584	—	0.04—0.60	То же	[2, 3]
Родамин С	pH 1, 7, KI	—	560	—	0.04—0.20	—	[4]
Родамин Ж	pH 3, 5, KI	—	528	—	0.04—0.20	—	[4]
Катионный синий К	pH 0, 8, KI	—	614	—	0.02—0.28	—	[4]
Катионный синий 2К	pH 0, 8, KI	—	602	—	0.02—0.32	—	[4]
Основной метиленовый голубой	pH 4, 2, KI	—	670	—	0.04—0.48	—	[4]

основной бирюзовый [2], родамин С, родамин Ж, катионный синий, катионный синий 2К, основной метиленовый голубой [4], 2-[1-(5-диметиламинофурил-2)-винил-2]-1,3,3-триметил-3Н-индолий (ДФВТИ) [5], 2-[1-(5-диметиламинотиенил-2)-винил-2]-1,3,3-триметил-3Н-индолий (ДТВТИ) [6], антипириновые красители [7]. Наиболее чувствительными и избирательными являются реакции с ДФВТИ и ДТВТИ; 1000-кратные количества теллура не мешают определению селена.

Сравнение различных экстракционно-фотометрических методов определения селена проведено в таблице.

В настоящей работе исследованы условия определения селена с N-N'-диметилиндодикарбоцианином (ДИДК) и разработан экстракционно-фотометрический метод определения селена.

Метод включает двухстадийный вариант получения и экстракции ИА. В первой стадии селен (IV) восстанавливают иодидом калия в сернокислой среде, выделившийся при этом в строго эквивалентных количествах иод экстрагируют толуолом, экстракт отделяют и во второй стадии встряхивают с водным раствором, содержащим бромид калия и краситель ДИДК, и измеряют светопоглощение органической фазы.

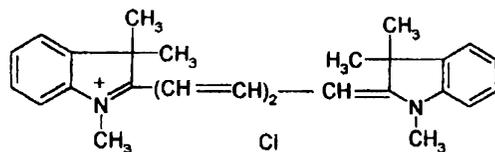
Предлагаемый реагент является аналогом астрафлосина. Хлоридная соль препарата синтезирована и очищена по общей методике, применяемой

для синтеза симметричных карбоцианинов [8], в Институте органической химии НАН Украины, Киев.

Хлорид ДИДК — кристаллическое вещество темно-синего цвета, растворимое в спиртах, ацетоне, диметилформамиде, воде и нерастворимое в углеводородах и ССl₄. Максимум светопоглощения наблюдается при 644 нм ($\epsilon = 1.82 \cdot 10^5 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Константы протонизации и гидролиза красителя равны: $pK_{\text{пр}} = -0.04$, $pK_{\text{г}} = 12.05$ [9]. Водные растворы красителя ДИДК устойчивы на протяжении 2 месяцев.

Исходный 0.01 М раствор селена (IV) готовили растворением точной навески NaHSeO₃·7H₂O ("х. ч.") в воде. Рабочие ($1 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ М) растворы селена готовили соответствующим разбавлением исходного раствора в день эксперимента. Водный $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор красителя ДИДК готовили по точной навеске хлоридной соли препарата, перекристаллизованного из метанола. Кислотность среды регулировали при помощи серной кислоты квалификации "х. ч." и ацетатно-аммиачных буферных растворов, необходимую концентрацию лигандов создавали добавлением KI и KBr ("х. ч."). Оптическую плотность растворов измеряли с помощью фотоколориметра КФК-2 МП; спектры поглощения снимали с помощью спектрофотометра "СФ-18"; pH растворов контролировали иономером "ЭВ-74" со стеклянным электродом.

В делительные воронки емкостью 25 мл вводили 0.5 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора NaHSeO₃ (3.95 мкг селена), добавляли 0.5 мл 0.1 М раствора иодида калия и 1 мл 3.5 М раствора серной кислоты и доводили объем раствора дистиллированной водой до 5 мл. Раствор перемешивали и выдерживали в



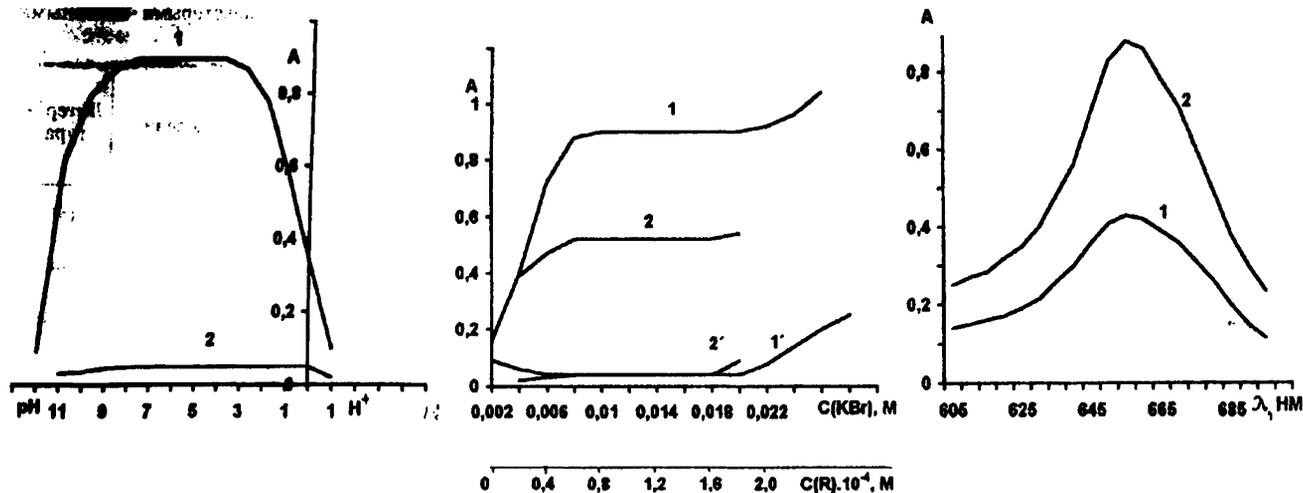


Рис. 1. Влияние кислотности водной фазы на экстракцию ионных ассоциатов $[I_2Br]^-R^+$ (1) контрольного опыта (2). $4 \cdot 10^{-6}$ M Se (IV); 0.01 M KBr; $1 \cdot 10^{-4}$ M R; экстрагент — толуол; $l=0.5$ см.

Рис. 2. Влияние концентрации бромид-ионов (1, 1') и красителя ДИДК (2, 2') на экстракцию ионного ассоциата $[I_2Br]^-R^+$. $4 \cdot 10^{-6}$ M Se (IV); pH 6.0; экстрагент — толуол; $1 \cdot 10^{-4}$ M R; $l=0.5$ см (1, 1'), 0.3 см (2, 2'). 1'-2' — контрольные опыты.

Рис. 3. Спектры поглощения экстрактов ионных ассоциатов $[I_2Br]^-R^+$. Содержание селена: 1 — 6.4 мкг/5мл; 2 — 16.0 мкг/5мл, $l=0.1$ см.

течение 3—5 мин. Выделившийся иод экстрагировали 5 мл органического растворителя в течение 1 мин. Органическую фазу тщательно отделяли, переносили в делительные воронки, содержащие бромид калия и раствор красителя ДИДК и экстрагировали в течение 20 с. После расслоения фаз экстракты центрифугировали и измеряли оптическую плотность органического слоя относительно экстракта контрольного опыта (без селена).

В качестве экстрагентов изучали различные органические растворители (гексан, октан, бензол, толуол, амил-ацетат, бутилацетат, метилизобутилкетон). Для практического применения наиболее эффективным является толуол.

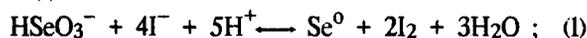
Экспериментальные данные показали, что при восстановлении селена (IV) иодидом калия оптимальной кислотностью является 0.5—0.8 M H_2SO_4 . При меньших концентрациях H_2SO_4 реакция восстановления селена протекает медленно, а при более высокой кислотности ($C_{H_2SO_4} > 0.8$ M) иодид калия заметно окисляется кислородом воздуха, в результате чего возрастает значение оптической плотности контрольного опыта (при отсутствии селена). Оптимальная концентрация иодида калия в водной фазе составляет 0.008—0.016 M.

Выяснены оптимальные условия образования и экстракции ИА с ДИДК. Максимальная экстракция окрашенного ИА наблюдается при pH водного раствора, равном 4—9 (рис. 1). Из этого следует, что нет необходимости регулировать кислотность среды. Оптимальная концентрация бромид-ионов и красителя ДИДК (рис. 2) в водном растворе соответственно равна $(0.6—1.6) \cdot 10^{-2}$ M и $(0.6—1.6) \cdot 10^{-4}$. Повышение оптической плотности экстрактов ион-

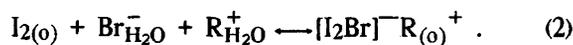
ного ассоциата при концентрации бромид-ионов выше 0.2 моль/л связано с увеличением извлечения бромидной соли красителя (Br^-R^+) совместно с ИА $[I_2Br]^-R^+$.

Различными фотометрическими методами (сдвига равновесия, Асмуса, относительного выхода) установлено, что в экстрагируемых ИА соотношение $I:Br^-:R^+ = 2:1:1$. Можно считать, что ИА имеет состав $[I_2Br]^-R^+$, где R^+ — катион красителя ДИДК. Реакцию образования и экстракции можно выразить уравнениями:

I стадия:



II стадия:



Максимум поглощения толуольного экстракта ИА находится при 658 нм (рис. 3). Значение эффективного молярного коэффициента, характеризующего чувствительность метода, определяли на основании спектров светопоглощения ионного ассоциата $[I_2Br]^-R^+$ в толуоле. При этом в расчетах использовали исходную концентрацию селена (IV) и учитывали, что в оптимальных условиях редокс реакция (1) и экстракция ИА (2) протекают количественно и стехиометрически (стехиометрический коэффициент равен 2). Значение эффективного молярного коэффициента составляет $4.05 \cdot 10^5$ $dm^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Равновесие экстракции окрашенных ИА устанавливается за 20 с и окраска устойчива в течение 2—3 ч. Светопоглощение окрашенных экстрактов

подчиняется закону Бера в диапазоне определяемых концентраций, т. е. 0.01—3.6 мкг/мл Se (IV).

На основании полученных данных разработана методика экстракционно-фотометрического определения селена (IV). Селективность определения селена оценивали фактором селективности, т. е. отношением количества постороннего элемента, введенного в виде соответствующих солей в I стадии экстракции, к количеству селена, при котором отклонение оптической плотности экстракции не превышает $\pm 5\%$. Определению не мешают (кратные количества): теллур — 200, германий (IV) — 50, висмут (III) — 32, индий (III) — 20, свинец (II) — 50, серебро (I) — 14, мышьяк (V) — 10, а в присутствии сульфосалициловой кислоты также — железо (III) — 35 и медь (II) — 40.

К анализируемому раствору, содержащему не более 15 мкг Se (IV), добавляли 0.5 мл 0.1 М раствора KI, 1 мл 3.5 М раствора H_2SO_4 и дистиллированную воду до общего объема 5 мл. Раствор перемешивали и выдерживали 3—5 мин, приливали 5 мл толуола и экстрагировали в течение 1 мин. Органическую фазу тщательно отделяли и переносили в делительную воронку, содержащую 0.5 мл 0.1 М раствора KBr, 0.4 мл 10^{-3} М раствора красителя ДИДК и 4.1 мл дистиллированной воды и экстрагировали в течение 20 с. После расслоения фаз экстракты центрифугировали и измеряли оптическую плотность при $\lambda=658$ нм относительно экстракта контрольного опыта. Содержание селена находили по градуировочному графику, данные для построения которого получали аналогично.

Методика применена для определения селена в полупроводниковых пленках в системах Sn—P—S—Se и As—Te—Se.

РЕЗЮМЕ. Досліджено умови утворення та екстракції іонних асоціатів у системі селен (IV)—йодид-бромід-іони—N,N'-диметиліндодикарбоніанін (ДИДК) — органічний розчинник. Ме-тод оснований на реакції відновлення селена (IV) йодідами, екстракції толуолом забарвленого асоціату $[I_2Br]$ (ДИДК) при рН 4—9. При 658 нм молярний коефіцієнт світлопоглинання іонного асоціату в толуолі становить $4.05 \cdot 10^5 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Розроблено побічну методику екстракційно-фотометричного визначення селену в напівпровідникових плівках.

SUMMARY. The conditions of formation and extraction of ion associates in selenium (IV)—iodide-bromide-ions—N,N'-dimethylindodicarbocyanine (DiDC) — organic solvent system were studied. Method based on the reduction of selenium (IV) by iodide in acidic medium, the extractin of the formed elementary iodine, the formation of the coloured associates $[I_2Br]$ (DiDC) and its extraction with toluene by pH 4—9. The molar absorptivity in toluene at 658 nm wavelength is $4.05 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The extraction-photometric indirect method of selenium determination in semiconductor films was developed.

1. Раманаускас Э. И., Шулюнене А. К. // Журн. аналит. химии. -1968. -23, № 12. -С. 1859—1860.
2. Шулюнене А. К., Бункиенс Л. В., Раманаускас Э. И. // Тр. по химии и хим. технол. -Горький, 1969. -№ 3. -С. 135—137.
3. Шулюнене А. К., Раманаускас Э. И., Тарозайте Р. В. // Научн. тр. высш. учебн. заведений ЛитССР. Химия и хим. технологии. -1970. -№ 12. -С. 63—68.
4. Шулюнене А. К., Раманаускас Э. И. // Там же. -1974. -№ 16. -С. 117—123.
5. Киш П. П., Балог Й. С. // Межвуз. сб.: Физико-химические методы анализа. -Горький, 1983. -С. 24—26.
6. Балог Й. С., Киш П. П., Зимомря И. И., Риган М. Ю. // Открытия. Изобрет. -1986. -№ 16. -С. 181.
7. Живописцев В. П., Бондарева Э. Г., Потемкин С. В., Осокина Г. П. // Орган. реагенты в аналит. химии. -Пермь, 1980. -С. 47—49.
8. Hamer F. The cyanine dyes and related compounds. -New York ;London:John Wiley & Sonc, Inc., 1964. -P. 95—96.
9. Балог Й. С., Киш П. П., Ищенко А. А. и др. // Журн. аналит. химии. -1990. -45, № 3. -С. 481—490.