

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.61+546.681

ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ
 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ

Л. А. ГРИГОРЯН, А. Н. ПОГОСЯН и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет
 Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 17 V 1972.

Разработан экстракционно-флуориметрический метод определения следовых количеств галлия измерением яркости флуоресценции дихлорэтановых экстрактов хлоргаллата акридинового оранжевого. Избирательность повышается предварительной экстракцией галлия бутилацетатом из 6 н растворов соляной кислоты. При определении галлия в образцах с содержанием его в 10^{-5} — $10^{-4}\%$ стандартное отклонение средних результатов равно 5—10%. При навеске в 5 г создается возможность его флуориметрического определения в пробах с содержанием галлия $10^{-6}\%$. Метод применен для определения галлия в алюмосиликатных породах и солях алюминия. Отличаясь простотой, быстротой и достаточной чувствительностью, метод обладает высокой избирательностью.

Рис. 2, табл. 2, библи. ссылок 6.

Из описанных в литературе экстракционно-флуориметрических методов определения галлия благодаря своей чувствительности и избирательности наибольшего внимания заслуживают методы, в основу которых положено использование в качестве реагента коантенового красителя родамина С [1—2]. Основным красителем акридинового оранжевого (АО) был ранее рекомендован в качестве реагента для экстракционно-флуориметрического определения галлия [3] и таллия [4].

Данная статья имеет целью выяснить возможности применения АО в качестве реагента для экстракционно-флуориметрического определения микрограммовых количеств галлия.

Экспериментальная часть

Исходный раствор галлия готовили растворением металлического галлия марки «х. ч.» в 6 н соляной кислоте. В ходе работы использовали запасной $1,43 \cdot 10^{-4}$ М раствор галлия. Раствор реагента красителя получали растворением соответствующей его навески в дистиллированной воде.

В условиях оптимальной кислотности в водной фазе образуется ионный ассоциат хлоргаллата АО, хорошо экстрагируемый дихлорэтаном из

равной по объему водной фазы [5,6]. Экстракт имеет зеленую флуоресценцию, интенсивность которой зависит от концентрации содержащегося в нем ионного ассоциата АО.

Спектры поглощения этих экстрактов были сняты на приборах СФ-4 и СФ-10, спектр флуоресценции—на СФ-4 и УМ-2 с пристроенным к ним самопишущим потенциометром. Флуоресценцию возбуждали ртутно-кварцевой лампой ПРК-4 и регистрировали фотоумножителем ФЭУ-38. Максимум поглощения экстракта наблюдался при 500 нм, а максимум флуоресцентного испускания—при 525 нм. Для измерения яркости флуоресценции был сконструирован прибор по несколько видоизмененной схеме флуориметра ФЮ-1. Возбуждение флуоресценции осуществляли лампой накаливания (8 в, 25 вт). Первичными светофильтрами служили образцовые цветные стекла СЗС-21 + СС4, а вторичным светофильтром—стекло ОС-13.

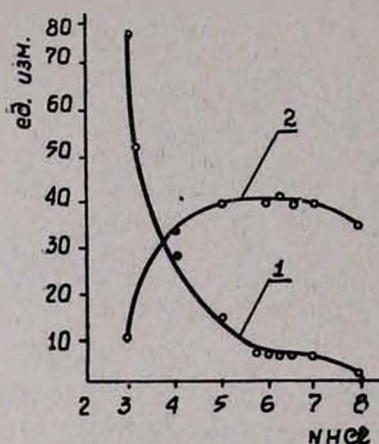


Рис. 1. Влияние кислотности водной фазы на интенсивность флуоресценции дихлорэтановых экстрактов: 1—„холостого“; 2—хлоргаллата АО (измерено по отношению к „холостому“). $[GaCl_4^-] = 7,15 \cdot 10^{-6}$ М, $[AO] = 2,3 \cdot 10^{-4}$ М.

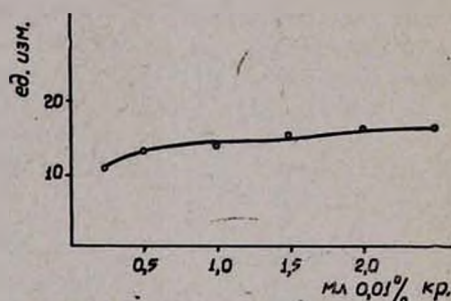


Рис. 2. Влияние концентрации АО на интенсивность флуоресценции дихлорэтанового экстракта хлоргаллата АО (измерено по отношению к „холостому“). $[GaCl_4^-] = 7,15 \cdot 10^{-7}$ М.

Была изучена зависимость яркости флуоресценции дихлорэтанового экстракта хлоргаллата АО от кислотности водной фазы (рис. 1).

Согласно данным рис. 1, экстракты, полученные из 5—7 н по соляной кислоте водной фазы, при равной концентрации галлия обладают одинаковой флуоресценцией. Последняя остается постоянной в течение 5 часов. В дальнейших опытах экстрагирование исследуемого ионного ассоциата проводили из 6 н по соляной кислоте водной фазы.

Изучение влияния концентрации реагента АО на яркость флуоресценции показало, что оптимальной является его $2,3 \cdot 10^{-5}$ М концентрация в конечном объеме водной фазы (рис. 2).

Для уменьшения флуоресценции «холостого» опыта в водную фазу вводили 0,5 мл 15—20%-ного раствора хлорида титана(III) в 6 н соляной кислоте [5].

Калибровочный график прямолинеен в интервале концентрации 0,005—0,1 мкг Ga/мл водной фазы.

Чувствительность метода, оцененная по удвоенному значению средней квадратичной ошибки десяти параллельных «холостых» экстрактов, составляет 0,025 мкг Ga/5 мл. Возможность определения указанного количества галлия была подтверждена экспериментально.

Серия опытов была посвящена изучению влияния сопутствующих галлию элементов на яркость флуоресценции. К 5 мл водной фазы, содержащей 0,1 мкг Ga, вводили разные количества железа(III), алюминия(III), цинка(II) и т. д. Предельно допустимые количества последних приведены в табл. 1.

Таблица 1

Избирательность экстракционно-флуориметрического
определения галлия $[GaCl_4^-] = 2,86 \cdot 10^{-7} M$

Элемент	$K = \frac{[ион]}{[GaCl_4^-]}$	Элемент	$K = \frac{[ион]}{[GaCl_4^-]}$
Al	$1,6 \cdot 10^5$	Ge	$1,0 \cdot 10^3$
Ca	$4,4 \cdot 10^5$	Co	$8,6 \cdot 10^3$
Mg	$7,0 \cdot 10^5$	As(V)	$1,1 \cdot 10^3$
Zn	$1,4 \cdot 10^4$	Y	$4,0 \cdot 10^3$
Fe(III)	$1,0 \cdot 10^4$	Te(IV)	$8,0 \cdot 10^3$
Cd	$1,5 \cdot 10^4$	Se(IV)	$8,4 \cdot 10^3$
Ni	$3,0 \cdot 10^4$	In	$4,0 \cdot 10^3$
Mn(II)	$6,6 \cdot 10^4$	Cu	$5,5 \cdot 10^3$
Be	$4,0 \cdot 10^3$	Hg(II)	$3,5 \cdot 10^3$
Sc	$8,0 \cdot 10^3$	Au(III)	1,7-10
Ti(III)	мешает	Sb(V)	5,4

С целью дальнейшего повышения избирательности проводили предварительную экстракцию галлия бутилацетатом. На основании полученных данных разработан метод экстракционно-флуориметрического определения галлия в алюмосиликатных породах и солях алюминия. Надежность и чувствительность метода проверены введением добавок.

Результаты экстракционно-флуориметрического определения галлия АО обработаны методом математической статистики (табл. 2).

Ход определения. Навеску алюмосиликата в 0,5—1,0 г разлагают сплавлением с безводным карбонатом натрия*. Сплав растворяют в 6 н

* При определении галлия в солях алюминия навеску сразу же растворяют в 50 мл 6 н соляной кислоты, экстрагируют бутилацетатом и т. д.

растворе соляной кислоты, доводят объем полученного раствора той же кислотой до 50 мл и экстрагируют равным объемом бутилацетата. Затем реэкстрагируют галлий дистиллированной водой. Водную фазу выпаривают до состояния влажных солей. Добавляют 1,75 мл 0,01 %-ного водного раствора АО; 1,75 мл 12 н HCl и 1,25 мл 15 %-ного раствора хлорида титана в 6 н соляной кислоте. Объем полученного раствора доводят до 25 мл 6 н соляной кислотой.

Таблица 2
Результаты экстракционно-флуориметрического определения галлия основным красителем АО ($\alpha = 0,95$; $n = 4-5$)

Содержание* Ga, %	Найдено Ga, %	Кoeffициент вариации	Доверит. интервал
$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	4,2	$(5,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$
$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,52 \cdot 10^{-4}$	4,4	$(1,52 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$
$5,6 \cdot 10^{-5}$	$5,64 \cdot 10^{-5}$	5,2	$(5,64 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$
$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^{-5}$	13,8	$(1,37 \pm 0,25) \cdot 10^{-5}$

К каликвотам по 2,5 мл добавляют различные количества стандартного раствора галлия (при применении метода добавок) и доводят объем исследуемых растворов до 5 мл 6 н раствором соляной кислоты. Добавляют 5 мл дихлорэтана и встряхивают в течение 1 минуты. Затем измеряют флуоресценцию экстракта; содержание галлия определяют с помощью калибровочного графика, построенного методом добавок.

При определении галлия в образцах с содержанием его $10^{-5} - 10^{-4}$ % стандартное отклонение средних результатов равно 5—10 %. При навеске в 5 г** создается возможность его флуориметрического определения в пробах с содержанием галлия 10^{-5} %.

Отличаясь простотой, быстротой и достаточной чувствительностью, метод обладает высокой избирательностью.

ԳԱՐՈՒՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖԼՈՐԻՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄ

Լ. Ա. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Ա. Ն. ՊՈԳՈՍՅԱՆ Ե Վ. Մ. ԹԱՐԱՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մշակված է գալիումի հետքային քանակների որոշման էքստրակցիոն-ֆլուորիմետրիկ եղանակ, հիմնված ալրիդինային նաբնշագույնի ըլորգալլատի

* Определено экстракционно-абсорбциометрическим методом [6] ($n \cdot 10^{-4}$ %) с дальнейшим разбавлением пробы ($n \cdot 10^{-5}$ %).

** В этом случае целесообразнее предварительно разлагать навеску алюмосиликата плавиковой кислотой.

դիրքորէթանային էքստրակտների ֆլուորեսցենցիայի պայծառության չափման վրա: Ընտրողականությունը մեծանում է 6N աղաթթվի լուծույթից գալլիումը բուտիլացետատով նախապես էքստրակտելու միջոցով: 10^{-5} — 10^{-4} % պարունակությամբ նմուշներում գալլիում որոշելիս միջին արդյունքների ստանդարտ շեղումը հավասար է 5—10%, 5գ կշռանքի դեպքում հնարավորություն է ըստեղծվում այն որոշել 10^{-6} % պարունակող նմուշներում: Եղանակը կիրառվել է ալյումասիլիկատային նմուշներում և ալյումինիումի աղերում գալլիումը որոշելու նպատակով:

Մեթոդն աչքի է ընկնում պարզությամբ, արագությամբ, բավարար զգայնությամբ և բարձր ընտրողականությամբ:

EXTRACTIVE-FLUOROMETRIC DETERMINATION OF GALLIUM

L. A. GRIGORIAN, A. N. POGHOSSIAN and V. M. TARAYAN

An extraction — fluorometric method for the determination of traces of gallium has been worked out by measuring the intensity of fluorescence of dichlorethan extracts of gallium chloride using acridine orange. If gallium is extracted in advance from 6 N hydrochloric acid solutions by butylacetate then the specificity of the method is increased. It has been shown that the method may be used to determine gallium in aluminosilicates or in aluminium salts containing 10^{-6} % Ga.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. П. Щербов, Н. В. Кагарлицкая, Тр. Казахского научно-исслед. ин-та минерального сырья, вып. 5, 1961, стр. 255.
2. Г. И. Кучмистая, Зав. лаб., 27, 377 (1961).
3. Л. А. Григорян, А. Г. Гайбакян, В. М. Тараян, ДАН Арм. ССР, 54, 229 (1972).
4. Л. А. Григорян, Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, ЖАХ, 27, (1972).
5. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, А. Н. Погосян, Арм. хим. ж., 23, 410 (1970).
6. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, А. Н. Погосян, Зав. лаб., 38, 556 (1970).