

**ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ В ВИДЕ
МОЛИБДОГАЛЛАТА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФИОЛЕТОВОГО**

Փ. Վ. ՄԻՐԶՅԱՆ, Տ. Մ. ՎԱՐԴԱՊԵՏՅԱՆ և Յ. Մ. ԱՅՐԻԱՆ

Институт общей и неорганической химии им. М.Г.Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван,
Ереванский государственный университет

Поступило 14 IV 2000

Изучено взаимодействие молибдогаллиевой гетерополиоксикислоты с основным красителем трифенилметанового ряда – кристаллическим фиолетовым. Установлены оптимальные для образования молибдогаллиевой гетерополиоксикислоты и ее соединения с кристаллическим фиолетовым условия. Разработана методика фотометрического определения нанограммовых количеств галлия.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 12.

Среди фотометрических методов определения галлия наиболее чувствительными и широко применяемыми являются методы, включающие экстракцию хлоргаллатов различных основных красителей [1-7]. Коэффициент молярного погашения (ϵ) экстрактов этих соединений в условиях количественного извлечения галлия определяется преимущественно природой примененного основного красителя и в соответствии с составом ионного ассоциата – $R^+GaCl_4^-$ (R^+ – катион основного красителя) составляет $\sim 1 \cdot 10^5$. Резкого повышения чувствительности фотометрического определения галлия возможно достигнуть путем использования реакции взаимодействия основных красителей с молибдогаллиевой гетерополиоксикислотой (МГК). Об этой реакции в литературе нет сведений. Описана лишь возможность количественного осаждения метилового фиолетового посредством вольфрамгаллиевой гетерополиоксикислоты (ВГК), приводящего к образованию четырехзамещенной соли ВГК [8].

Нами было изучено взаимодействие МГК с рядом основных красителей и с применением кристаллического фиолетового (КФ) разработан высокочувствительный фотометрический метод определения галлия[12].

Методика эксперимента

Исходный $8 \cdot 10^{-3}$ М раствор Ga(III) готовили растворением в платиновой чашке точной навески (0,2789 г) металлического галлия (“ос.ч.”) в 10 мл концентрированной ($\rho = 1,83$) серной кислоты (“ос.ч.”), объем довели до 500 мл дистиллированной водой, 0,0048 М раствор Na_2MoO_4 готовили растворением точной навески $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (“ч.д.а.”) в дистиллированной воде, водный раствор красителя приготовили растворением точной навески кристаллического фиолетового (“ч.д.а.”) в теплой дистиллированной воде. Использовали также ацетон (“ч.д.а.”), H_2SO_4 (“ос.ч.”), HNO_3 (“х.ч.”), NaOH (“ч.д.а.”), KSCN (“ч.д.а.”), бутилацетат (“ч.д.а.”).

Рабочие растворы Ga(III), H_2SO_4 , HNO_3 готовили разбавлением исходных дистиллированной водой. Как исходные, так и рабочие водные растворы хранили в полиэтиленовой посуде, чтобы не допускать попадания следов кремния в растворы.

Оптическую плотность (ОП) исследуемых растворов измеряли спектрофотометром “СФ-26” при длине волны $\lambda = 595$ нм, а равновесный pH растворов – потенциометром “pH-340” со стеклянным электродом. Осадки КФ-МГК соединения отделяли центрифугированием исследуемых растворов в течение 2 мин лабораторной центрифугой “ОПН-3” (3000 об/мин).

Результаты и их обсуждение

Получение и выделение КФ-МГК соединения. В конические центрифужные пробирки вводили определенные количества растворов Ga(III), Na_2MoO_4 , H_2SO_4 и создавали оптимальную для количественного образования МГК кислотность («начальная кислотность» – $\text{pH}_{\text{нач}}$), одновременно доводя объем дистиллированной водой до 4 мл. Хорошо перемешивали и оставляли на 20 мин для максимального образования МГК. Затем создавали оптимальную для образования комплексного ассоциата (КА) кислотность ($\text{pH}_{\text{КА}}$) введением H_2SO_4 , далее вводили необходимые количества реагента-красителя, довели объем водой до 10,0 мл и перемешивали до заметного образования твердофазного соединения КФ-МГК. Осадок отделяли центрифугированием и декантацией растворов. Раствор использовали для определения равновесного значения pH. Осадок промывали 3,0 мл воды, снова отделяли центрифугированием и в той же пробирке растворяли в 3,0 мл ацетона, содержащего 1,0 мл 2,0 М раствора HNO_3 , затем довели объем ацетоном до 10,0 мл. Перемешивали и измеряли оптическую плотность

полученных растворов. Одновременно проводили контрольные опыты с целью установления степени образования изополимолибдатов КФ.

Исследование условий количественного образования МГК. Сведения об образовании МГК в водных растворах немногочисленны [9,10]. По данным авторов работы [9], МГК практически бесцветна, поглощает в УФ области (250 *нм*), где поглощают и изополимолибдаты. Критерием образования МГК служило отклонение светопоглощения растворов, содержащих галлий и молибдат, от аддитивности в интервале рН 3-5. В зависимости от концентраций лиганда обнаружено образование гетерополианионов 3-ей, 6-ой, 9-ой и 12-ой по молибдену серий. Количественное образование МГК в растворе наблюдается при комнатной температуре и выдерживании растворов в течение 15-20 *мин*. Эта кислота заметно устойчива в отношении действия минеральных кислот и различных комплексантов [10].

Наши опыты показали, что при наличии в растворе основного красителя КФ полученная при рН 4 МГК не разрушается при подкислении до рН_{кк} 1,25. При этом образуется мелкодисперсный кристаллический осадок, который сразу трудно заметить, однако он особенно четко наблюдается при перемешивании раствора в виде характерного блеска. Последний в соответствующих системах Si, Ge, As, P, Nb, Ta не наблюдается. Образующиеся кристаллики КФ-МГК соединения хорошо отделяются из раствора центрифугированием и, в отличие от многочисленных ионных ассоциатов КФ, малорастворимы в чистом ацетоне, а растворяются в ацетоне, подкисленном азотной кислотой. Максимальное светопоглощение полученных растворов наблюдается при длине волны 595 *нм*, т.е. в области максимального поглощения самого реагента-красителя.

На основании вышеизложенных наблюдений, а также учитывая то обстоятельство, что при выбранной конечной кислотности изополимолибдаты КФ практически не образуются, представилась возможность исследовать область кислотности максимального образования самой МГК, основываясь на светопоглощении ее соединения с КФ. При этом варьировалась кислотность, согласно вышеописанной методике, в начальном объеме 4,0 *мл*, поддерживая рН_{кк} постоянным и равным 1,25-1,35. Была изучена зависимость оптической плотности (ОП) ацетоновых растворов соединения КФ-МГК от рН_{нач}, при исходной концентрации Ga(III), молибдат-ионов и реагента-красителя (рис.1).

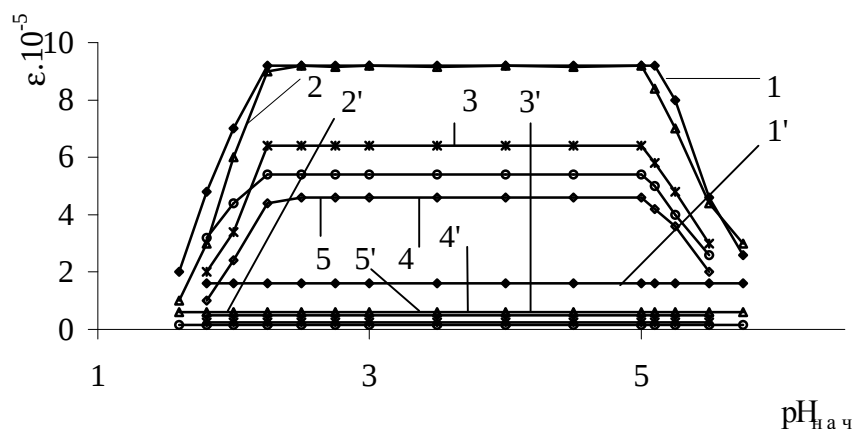


Рис.1. Зависимость образования соединения КФ с МГК (кр.1-5) и изополимолибдат-ионами (кр.1'-5') от $pH_{нач}$. $C_{Ga} = 5 \cdot 10^{-6}$ М (кр.1;2;3;4), $C_{Ga} = 2,5 \cdot 10^{-6}$ М (кр.5), $C_{Ga} = 0$ (кр.1'-5'); $C(MoO_4^{2-}) = 3,84 \cdot 10^{-4}$ М (кр.2,2';4,4';5,5'), $C(MoO_4^{2-}) = 4,8 \cdot 10^{-4}$ М (кр.1,1'), $C(MoO_4^{2-}) = 2,4 \cdot 10^{-4}$ М (кр.3,3'); $C_{КФ} = 2,45 \cdot 10^{-4}$ М (кр.1,1';2,2';3,3';5,5'), $C_{КФ} = 1,23 \cdot 10^{-4}$ М (кр.4,4').

Максимальное образование МГК наблюдается в интервале pH 2,25-5,0 (кр.1,2,5). Как видно, интервал оптимальной кислотности по сравнению с ранее установленным [9] несколько расширен в сторону более кислых растворов. Это, по-видимому, следует объяснить тем, что при данном подходе изучения светопоглощение растворов не зависит от состава внутренней координационной сферы МГК. Увеличение исходной концентрации молибдат-иона в растворе от $2,4 \cdot 10^{-4}$ М (кр.3,3') до $3,84 \cdot 10^{-4}$ М (кр.2,2') приводит к возрастанию значения ϵ исследуемых ацетоновых растворов до $9,2 \cdot 10^5$, которое остается практически постоянным при дальнейшем увеличении концентрации молибдат-иона (кр.1,1'). Это обстоятельство свидетельствует о количественном образовании МГК и КФ-МГК соединений. Низкое значение ϵ при сравнительно большой концентрации $Ga(III)$ и оптимальной концентрации молибдат-иона объясняется недостатком реагента-красителя (кр.4,4'). В последующих этапах исследований МГК была получена при $pH_{нач}$ 3,5-4,5.

Исследование условий выделения КФ-МГК соединения. Изучение условий количественного образования и выделения КФ-МГК соединения в индивидуальном состоянии, т.е. в условиях практически полного отсутствия изополимолибдатов КФ, представляет практический интерес. Поэтому была исследована зависимость ОП исследуемых растворов от $pH_{КА}$, создаваемого серной кислотой.

Результаты, приведенные на рис.2, показывают, что соединение КФ-МГК количественно выделяется в области $pH_{КА}$ 1,15-1,35. Резкое уменьшение значений ϵ при $pH_{КА} < 1,15$ объясняется или разложением МГК под действием серной кислоты, или же подавлением образования КА вследствие дальнейшей протонизации красителя, а при $pH > 1,35$ – конкурентным

взаимодействием КФ с изополимолибдат-ионами. При $pH_{КА} > 1,45$ исследовать взаимодействие МГК с КФ становится невозможным из-за выделения при этом больших количеств изополимолибдатов КФ.

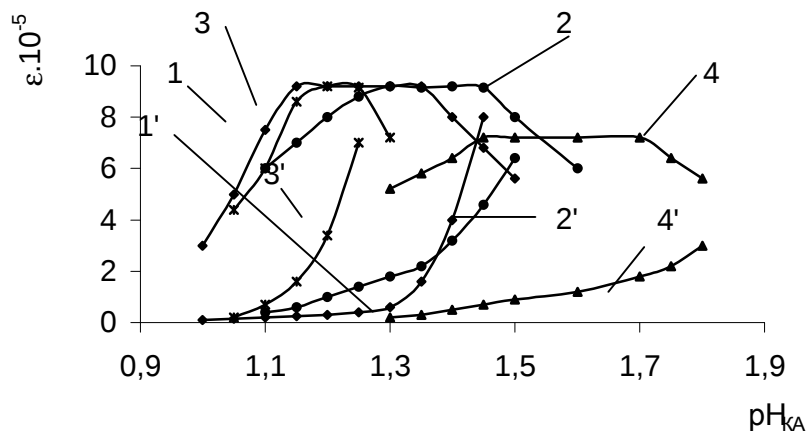


Рис.2. Зависимость образования соединения КФ с МГК (кр.1-4) и изополимолибдат-ионами (кр.1'-4') от $pH_{КА}$ при различных концентрациях молибдат-иона.

$C(MoO_4^{2-}) = 3,84 \cdot 10^{-4}$ М (кр.1,1'), $C(MoO_4^{2-}) = 4,8 \cdot 10^{-4}$ М (кр.2,2'),
 $C(MoO_4^{2-}) = 7,0 \cdot 10^{-4}$ М (кр.3,3'); $C(MoO_4^{2-}) = 2,4 \cdot 10^{-4}$ М (кр.4,4').

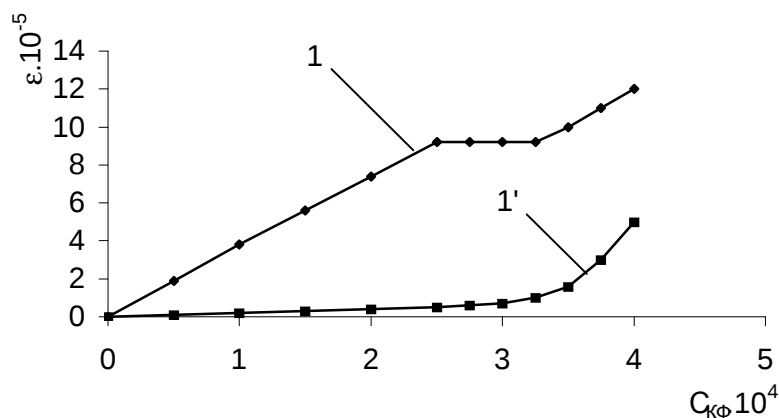


Рис.3. Зависимость образования соединения КФ с МГК (кр.1) и изополимолибдат-ионами (кр.1') от концентрации реагента-красителя.

Результаты, приведенные на рис.3 показывают, что для количественного образования соединения КФ-МГК оптимальной является концентрация КФ в интервале $(2,45-3,18) \cdot 10^{-4}$ М. При этом выход и ϵ соединения КФ-МГК постоянны, а сигналы холостых опытов очень малы. При $C_{КФ} < 2,45 \cdot 10^{-4}$ М

соединение КФ-МГК количественно не образуется, а при $C_{\text{КФ}} > 3,18 \cdot 10^{-4}$ М резко возрастают сигналы как холостых растворов, так и соединения КФ-МГК (т.е. на фоне соединения КФ-МГК простые соли КФ образуются в большей степени), значения которых не постоянны, что может резко сказываться на воспроизводимости и точности результатов при определении галлия.

Состав твердофазного КФ-МГК соединения. Среднее значение (ацетоновых растворов КФ-МГК соединения составляет $(9,2 \pm 0,3) \cdot 10^5$. Отношение этого значения к величине (ацетонового раствора самого реагента-красителя, равного в среднем $(1,05 \pm 0,03) \cdot 10^5$, составляет в среднем 9, т.е. указывает на выделение в системе твердофазной девятизамещенной соли МГК с КФ.

Внешнесферный состав образующегося КФ-МГК соединения [соотношение $\nu(\text{КФ}):\nu(\text{МГК})$] был определен также и методом изомолярных серий. Опыты при этом ставили при двух различных суммарных концентрациях КФ и МГК, поддерживая $\text{pH}_{\text{нач}}$, $\text{pH}_{\text{КА}}$, концентрацию молибдат-ионов постоянными (рис.4). Экстремальной точке полученных при этом кривых отвечает соотношение КФ:МГК = 9:1, т.е. в состав образующегося КФ-МГК соединения входит 9 однозарядных катионов КФ.

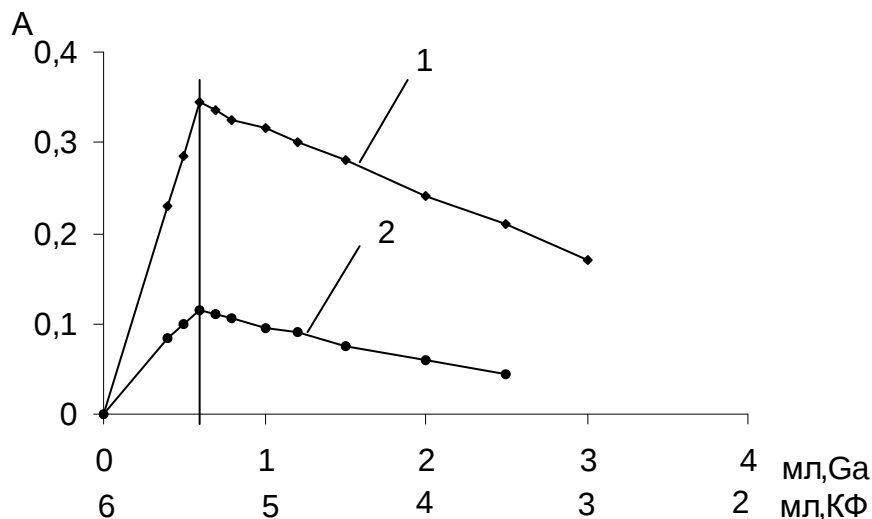


Рис. 4. Изомолярные серии системы КФ-МГК. $C_{\text{Ga}}=C_{\text{КФ}}=5 \cdot 10^{-5}$ М (кр.1); $C_{\text{Ga}}=C_{\text{КФ}}=2,5 \cdot 10^{-5}$ М (кр.2); $l=0,3$ см; $\text{pH}_{\text{нач}}=4,0$; $\text{pH}_{\text{КА}}=1,6$; $C(\text{MoO}_4^{2-})=3,84 \cdot 10^{-4}$ М.

Был проведен также анализ выделяемых осадков на содержание галлия и молибдена. Осадок КФ-МГК соединения, полученный при установленных оптимальных условиях: $C(\text{MoO}_4^{2-}) = 3,84 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $C(\text{Ga(III)}) = 2 \cdot 10^{-6} \text{ М}$; $C(\text{КФ}) = 2,45 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $\text{pH}_{\text{нач}} = 4,0$; $\text{pH}_{\text{КА}} = 1,25-1,30$ после отделения центрифугированием и промывания водой, в той же пробирке растворяли в 2 мл конц. серной кислоты ($\rho = 1,83$).

При определении галлия полученный раствор нейтрализовали раствором гидроксида натрия до $\text{pH} 7$ и снова осаждали галлий в виде КФ-МГК соединения, создавая оптимальные для этого концентрационные условия, согласно вышеприведенной методике. Полученный осадок после переосаждения растворяли в подкисленном ацетоне и фотометрировали при $\lambda = 595 \text{ нм}$. Галлий определяли по предварительно снятому градуировочному графику. Одновременно проводили «холостой» опыт.

При определении молибдат-иона раствор, полученный после растворения осадка КФ-МГК соединения в 2,0 мл конц. H_2SO_4 , осторожно переносили в 25 мл мерную колбу, пробирку несколько раз обмывали небольшими порциями дистиллированной воды, и последние также переносили в ту же мерную колбу и объем доводили дистиллированной водой до метки. В полученном растворе молибден определяли роданидным методом [11]. Во избежание наложения полос поглощения реагента-красителя и роданида молибдена последний отделяли экстракцией 10,0 мл бутилацетата. Экстракт фотометрировали при $\lambda = 460 \text{ нм}$. Полученные результаты, приведенные в таблице, показывают, что в изучаемой системе образуется девятизамещенная соль 12-молибдогаллиевой гетерополикислоты. Следовательно, состав выделяющегося соединения следует представить в виде $\text{R}_9[\text{Ga}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$, где R – однозарядный катион красителя КФ.

Особо следует отметить высокую избирательность МГК к образованию труднорастворимых соединений с основными красителями. Из испытанного нами ряда красителей (бриллиантовый зеленый, малахитовый зеленый, Азур I, акридиновый оранжевый, кристаллический фиолетовый) МГК избирательно взаимодействует только с кристаллическим фиолетовым, что и отличает данную систему от многих аналогичных систем с гетерополикислотами.

Химико-аналитические характеристики КФ-МГК соединения. Соединение КФ-МГК, обладающее высоким значением коэффициента молярного погашения, представляет несомненный интерес для аналитического определения наногаммовых количеств галлия. Окраска ацетоновых растворов соединения КФ-МГК, полученных при $\text{pH}_{\text{нач}} = 4,0$; $\text{pH}_{\text{КА}} = 1,25-1,30$; $C(\text{MoO}_4^{2-}) = 3,84 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $C(\text{КФ}) = 2,45 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ и различных количествах Ga(III) , подчиняется закону Бера в интервале содержаний галлия 1,75-350 нг/мл (конечный объем – 10,0 мл), $(2,5 \cdot 10^{-8} - 5 \cdot 10^{-6} \text{ М})$.

Определение галлия в его $2 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ растворах осуществили в присутствии (в скобках дается кратность в молях) $\text{Ge}(100)$, $\text{Si}(20)$, $\text{P}(200)$, $\text{As}(200)$, $\text{B}(2000)$,

In(10), Tl(10). Ионы щелочных и щелочно-земельных металлов не мешают определению. Любые количества Al и Cr(III) приводят к завышенным результатам определения галлия.

Таблица

Результаты анализа КФ-МГК соединения $pH_{\text{нач}}=4,0$; $pH_{\text{кал}}=1,25-1,30$

КФ:МГК*	<i>Ga(III) моль·10⁸</i>	<i>Mo(VI) моль·10⁷</i>	Ga(III):Mo(VI)
9:1	2,00	2,40	1,0:12,0
9:1	1,96	2,50	1,0:12,2
9:1	2,00	2,36	1,0:11,8
9:1	4,01	4,70	1,0:11,7

* – Установлено методом изомолярных серий и по отношению $\varepsilon(\text{КФ-МГК})$: $\varepsilon(\text{КФ})$.

Таким образом, при определении галлия в различных галлийсодержащих объектах вышеприведенная методика обеспечивает высокую чувствительность определения как микро-, так и нанограммовых количеств галлия, экспрессность и высокую точность.

**ԳԱԼԻՈՒՄԻ ԼՈՒՍԱԶԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ
ՄԱՆՈՒՇԱԿԱԳՈՒՅՆԻ ՄՈԼԻԲԴՈԳԱԼՍԻ ՏԵՍՔՈՎ**

Ֆ. Վ. ՄԻՐՉՈՅԱՆ, Ս. Մ. ՎԱՐԴԱՊԵՏՅԱՆ և Է. Ք. ՀԱՅՐԻՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է մոլիբդոգալիումական հետերոպոլիթթվի փոխազդեցությունը տրիֆենիլմեթանային շարքի հիմնային ներկանյութ բյուրեղական մանուշակագույնի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը լուծույթից առանձնացվում է ցենտրիֆուգելով և լուծվում է ազոտական թթվով թթվեցրած ացետոնում: Հաստատվել են մոլիբդոգալիումական հետերոպոլիթթվի և նրա՝ բյուրեղական մանուշակագույնի հետ միացության առաջացման օպտիմալ պայմանները՝ միջավայրի թթվությունը, մոլիբդատ-իոնի կոնցենտրացիան, ներկանյութի կոնցենտրացիան, գալիումի պարունակության Բերի օրենքին ենթարկվող միջակայքը: Որոշվել է առաջացող իոնական ասոցիատի բաղադրությունը: Մշակվել է գալիումի նանոգրամային քանակների լուսաչափական որոշման եղանակ:

PHOTOMETRIC DETERMINATION OF GALLIUM BY MEANS OF CRYSTAL VIOLET MOLYBDOGALLATE

F. V. MIRZOYAN, S. M. VARDAPETYAN and E. Kh. HAIRIYAN

Most sensitive and widely used among photometric methods of gallium determination are the methods, including extraction of chlorogallates of different basic dyes. The coefficient of molar extinction (ϵ) of the extracts of these compounds under conditions of quantitative isolation of gallium is determined mainly by the nature of used basic dye and in accordance with ionic associate $R^+GaCl_4^-$ (where R^+ – the cation of the basic dye) composition could be about $1 \cdot 10^5$. The sharp increase of the sensitivity of photometric determination of gallium could be achieved by using the interaction of organic basic dyes with molybdogallic heteropolyacid (MGA). There is no information in literature about this reaction.

Our experiments showed that in the presence of Crystal Violet (CV) basic dye in the solution the MGA obtained at pH 4,0 does not destroyed during acidification up to pH_{KA} 1,25. In this case the finely dispersed crystalline precipitate of CV-MGA compound has been formed, which was successfully separated from the solution by centrifugation procedure and as distinct from various ionic associates of CV is badly soluble in pure acetone and well soluble in acetone acidified by nitric acid.

The maximal extinction of the solution obtained is observed at 595 nm wave length. The maximal formation of molybdogallic heteropolyacid is observed in the pH range 2,25-5,0 and the formation of its compound with Crystal Violet – in the pH range 1,15-1,35. The optimal range of molybdate-ions concentrations is $(3,84-4,8) \cdot 10^{-4}$ M, and basic dye's concentrations correspondingly – $(2,45-3,18) \cdot 10^{-4}$ M. The range of gallium concentrations subjected to the Beer's law is 1,75-350 ng/ml.

The composition of formed ionic associate $R_9[Ga(Mo_2O_7)_6]$ has been determined, where R is the mono charged cation of CV dye. The technique of photometric determination of nanogram quantities of gallium has been elaborated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кузнецова В.К., Тананаев Н.А. // Журнал неорганической химии, 1961, т. 6, с. 476.
- [2] Кузнецова В.К. // Журнал аналитической химии, 1963, т. 18, с. 1326.
- [3] Тараян В.М., Овсепян Е.Н., Погосян А.Н. // Арм. хим. ж., 1970, т. 23, №5, с. 410.
- [4] Тараян В.М., Овсепян Е.Н., Погосян А.Н. // Заводская лаборатория, 1970, т. 6, с. 656.
- [5] Тараян В.М., Овсепян Е.Н., Погосян А.Н. // Арм. хим. ж., 1970, т. 23, №11, с. 996.
- [6] Тараян В.М., Овсепян Е.Н., Погосян А.Н. // Арм. хим. ж., 1971, т. 24, №10, с. 865.
- [7] Тараян В.М., Овсепян Е.Н., Погосян А.Н. // ДАН Арм. ССР, 1972, т. 54, №2, с. 104.
- [8] Клейнерман Т.В., Цыганок Л.П. // РЖХим., 1974, 12В 108, деп.
- [9] Цыганок Л.П., Клейнерман Т.В. // Журнал неорганической химии, 1974, т. 19, с. 2233.
- [10] Цыганок Л.П., Клейнерман Т.В. // Журнал неорганической химии, 1974, т. 19, с. 2239.
- [11] Зайчикова Л.Б. // Заводская лаборатория, 1949, т. 15, №9, с. 1025.
- [12] Мирзоян Ф.В., Вардапетян С.М., Саркисян Ж.В. // А.с. СССР №1319699 (1985) // Б.И. 1987, 16 (не публ. в откр. печати).