

УДК 543.552:546.63+667.281

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ In(III) ЗА НАЯВНОСТІ ДЕЯКИХ o,o' -ДИГІДРОКСИЗАМІЩЕНИХ АЗОБАРВНИКІВ

С. Писаревська, Л. Дубенська, І. Семенюк, В. Джигирей

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: pysarevska_s@yahoo.com*

Методами спектрофотометрії та вольтамперометрії досліджено взаємодію йонів In(III) з o,o' -дигідроксизаміщеними азобарвниками – еріохромом синім SE, еріохромом чорним T, еріохромом синьо-чорним R та кальцесом у широких межах рН і концентрацій. Виявлено можливість вольтамперометричного визначення In(III) за допомогою досліджених азобарвників з $C_{\text{мін}}(\text{In(III)}) = n \times 10^{-6}$ М.

Ключові слова: вольтамперометрія, азобарвники, індій, ртутний краплинний електрод.

Вольтамперометрія йонів металів за наявності органічних реагентів є достатньо розвинутим напрямом електрохімічного аналізу. В багатьох випадках взаємодія металів з органічними речовинами різних класів супроводжується утворенням електроактивних комплексних сполук. Можливі різні способи відновлення хелатів металів на робочому електроді. З використанням неелектроактивних органічних лігандів на електроді відновлюються йони комплексоутворювача. У випадку електроактивних органічних реагентів із комплексної сполуки можуть відновлюватися як центральний іон, так і ліганд. Тому для визначення неелектроактивних йонів металів в аналітичній практиці досить часто використовують органічні комплексоутворювальні реагенти, що здатні відновлюватися на робочому електроді. Це суттєво розширює можливості вольтамперометричного методу аналізу. Процеси комплексоутворення сприяють поліпшенню аналітичних та метрологічних характеристик методик вольтамперометричного визначення йонів металів. Підвищення селективності аналізу досягають завдяки специфічній взаємодії з певним реагентом чи утворенню хелатів різної стійкості з іонами металів із близькими потенціалами відновлення. Стійкість комплексних сполук впливає на потенціал відновлення йонів металів чи лігандів з комплексних сполук. Тому, вибираючи органічний реагент, можна одночасно визначати йони металів, які на інших фонах відновлюються за однакового потенціалу. Утворення з органічними реагентами міцних комплексних сполук постійного складу зумовлює отримання відтворюваних результатів, це позитивно впливає на точність та правильність визначення.

Йони In(III) здатні відновлюватися на ртутному краплинному електроді на фоні неорганічних електролітів. Залежно від природи фону (хлориди, йодиди, броміди, тіоціанати, ацетати, оксалати) відновлення In(III) до металу відбувається за потенціалів від $-0,5$ до $-0,7$ В (щодо насиченого каломелевого електрода (н.к.е.)). Недоліком полярографічних методик визначення In(III) з використанням цих фонів є низька

селективність. Основним компонентом, що заважає, на фоні різних електролітів є йони Cd(II), які відновлюються за потенціалу відновлення йонів In(III). Також методи полярографічного визначення йонів In(III) на фоні неорганічних електролітів мають невисоку чутливість. Тому важливим завданням є пошук нових аналітичних форм для визначення In(III). Зокрема, хороші результати отримані з використанням азобарвника еріохрому червоного В [1, 2].

Наша мета – дослідити взаємодію йонів In(III) з деякими представниками групи о,о'-дигідроксизаміщених азобарвників – еріохромом синім SE (ECSE), еріохромом чорним Т (ЕЧТ), еріохромом синьо-чорним R (ЕСЧР) та кальцесом (КЛС) (рис. 1).

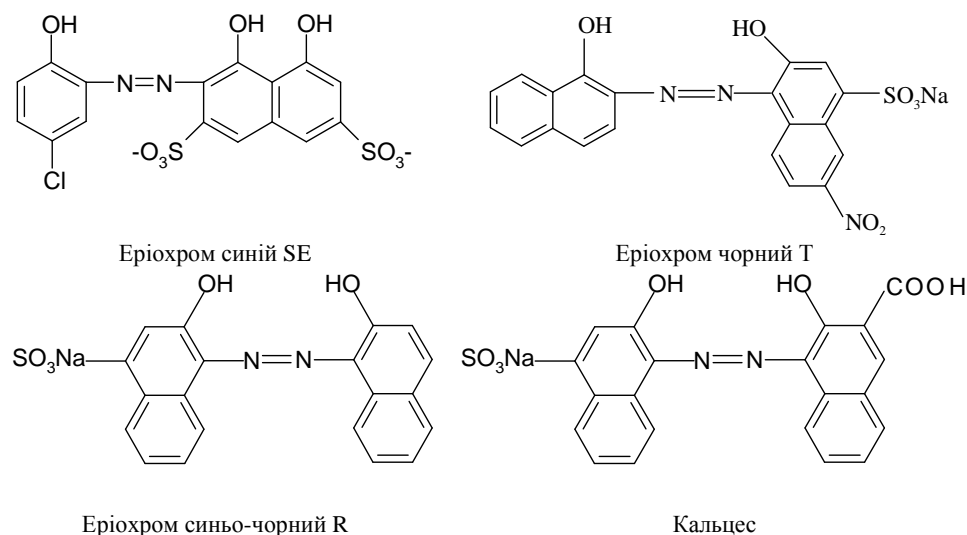


Рис. 1. Графічні формули молекул азобарвників

Спектрофотометричні дослідження проводили на спектроколориметрі SPEKOL-11 у кюветах з товщиною поглинального шару 10 мм. Вольтамперометричні дослідження виконували на цифровій вольтамперометричній установці в поєднанні з персональним комп'ютером [3]. Використовували трьохелектродну електролітичну комірку, яка складається з робочого ртутного краплинного електрода (р.к.е.), насиченого каломелевого електрода порівняння, та платинового допоміжного електрода. Характеристики р.к.е.: $m = 4,6 \cdot 10^{-4}$ г/с; $\tau_3 = 10,8$ с в 0,2 М розчині NH₄Cl без накладання напруги поляризації. Розчинений кисень з електролітичної комірки усували очищенням аргонном протягом 10–15 хв.

Значення рН контролювали потенціометрично рН-метром MV 870 DIGITAL-pH-MESSGERÄT з аргентум-хлоридним електродом порівняння. Необхідне значення рН підтримували ацетатним та аміачним буферними розчинами.

Вихідний стандартний розчин In(III) ($1 \cdot 10^{-2}$ М) отримували розчиненням точної наважки металу, яка містить 0,999 мас. частки основної речовини в концентрованій HCl (х.ч.) під час кип'ятіння. Стандартизували розчин металу комплексонометрично оберненим титруванням стандартним розчином Zn(II) за наявності еріохрому чорного Т як індикатора.

Вихідні стандартні розчини барвників (10^{-3} М) готували з реактивів кваліфікації ч.д.а. розчиненням точних наважок у водно-спиртових розчинах. Вміст спирту становив 50 % для ЕССЕ та ЕЧТ і 10 % для ЕСЧР та КЛС.

Робочі розчини готували з вихідних розчинів розведенням їх у мірних колбах двічі перегнаною водою безпосередньо перед проведенням дослідів.

Колір розчинів ЕСЧР та КЛС у разі додавання розчину йонів In(III) майже не змінюється, а в електронних спектрах поглинання спостерігають лише незначне зменшення оптичної густини (рис. 2). Очевидно, що комплексні сполуки In(III) з цими азобарвниками не утворюються. Незначні зміни в електронних спектрах поглинання не можна використати з аналітичною метою.

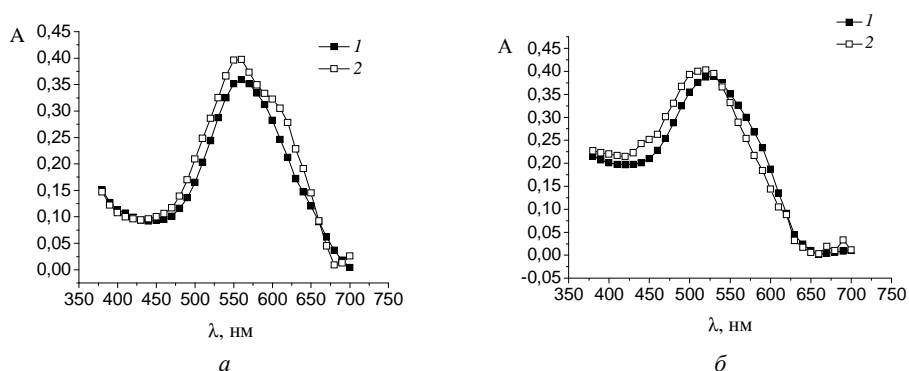


Рис. 2. Електронні спектри поглинання: а – КЛС (1) та системи КЛС–In(III) (2), $C_{\text{КЛС}} = 4 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{In(III)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М, рН 4,6; б – ЕСЧР (1) та системи ЕСЧР–In(III) (2) $C_{\text{ЕСЧР}} = 4 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{In(III)}} = 4 \cdot 10^{-5}$ М, рН 4,9

Значніші зміни спостерігали в абсорбційному спектрі ЕССЕ за наявності йонів In(III). У разі додавання йонів металу забарвлення розчину барвника змінюється з рожевого на фіолетове. Максимальне поглинання системи ЕССЕ–In(III) зафіксовано за довжин хвиль на 10–20 нм, зміщених батохромно щодо максимуму поглинання вільного барвника. Зміщення залежить від кислотності середовища і максимальним є при рН > 5,4. На рис. 3 показано електронні спектри поглинання ЕССЕ без та за наявності йонів In(III) для різних значень рН. Зміни в абсорбційних спектрах свідчать про взаємодію йонів металу з ЕССЕ, проте, як і у випадку ЕСЧР та КЛС, їх не можна використати для спектрофотометричних досліджень системи In(III) з ЕССЕ.

У разі відновлення систем ЕССЕ–In(III), ЕСЧР–In(III) та КЛС–In(III) пік барвника зменшується у широких межах рН. Крім піків барвників, у кислому середовищі на фоні ацетатного буферного розчину (рН < 6,5) реєструють оборотний пік P', який за потенціалом збігається з піком відновлення In(III) (рис. 4). У нейтральному і слабколужному середовищі (у межах рН 6,3–8,9) реєструють додаткові катодний та анодний піки лише за наявності ЕССЕ. У цих межах рН на фоні лише індиферентного електроліту йони In(III) не відновлюються. Катодний пік реєструють за потенціалу, негативнішого на 0,03–0,05 В порівняно з піком відновлення In(III) у кислій ділянці. Процес відновлення є необоротним (рис. 5).

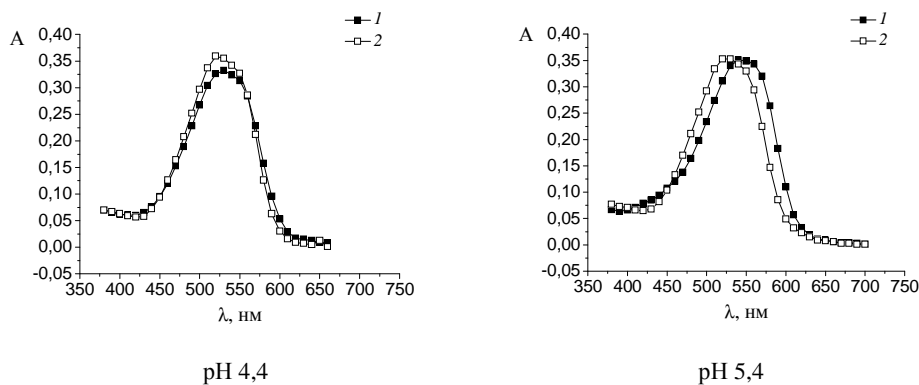


Рис. 3. Електронні спектри поглинання ECSE (1) та системи ECSE-In(III) (2) за різних значень рН; $C_{\text{ECSE}} = 4 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{In(III)}} = 4 \cdot 10^{-5}$ М

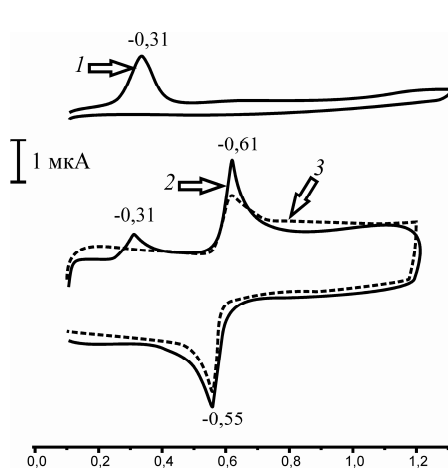


Рис. 4. Вольтамперограми: 1 – $4 \cdot 10^{-5}$ М ECSE; 2 – $4 \cdot 10^{-5}$ М ECSE за наявності $4 \cdot 10^{-5}$ М In(III); 3 – $4 \cdot 10^{-5}$ М In(III) на фоні ацетатного буферного розчину; $V = 0,5$ В/с, рН 4,9

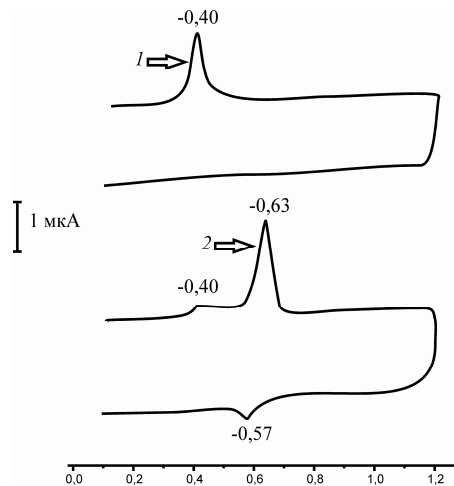


Рис. 5. Вольтамперограми: 1 – $4 \cdot 10^{-5}$ М ECSE; 2 – $4 \cdot 10^{-5}$ М ECSE за наявності $4 \cdot 10^{-5}$ М In(III); $V = 0,5$ В/с, рН 7,0

Особливістю відновлення йона In(III) за наявності ECSE, ECCH та КЛС є зростання сили струму піка відновлення металу вже за невеликих кількостей барвників (концентрація барвника є меншою від концентрації In(III)) (рис. 6). Це свідчить про те, що у приелектродному шарі відбуваються процеси, в яких беруть участь і органічний реагент, і йони металу. Найбільше зростання спостерігаємо в інтервалі рН 4,9–5,6 з ECSE, 4,0–5,5 з ECCH та 5,0–6,0 з КЛС.

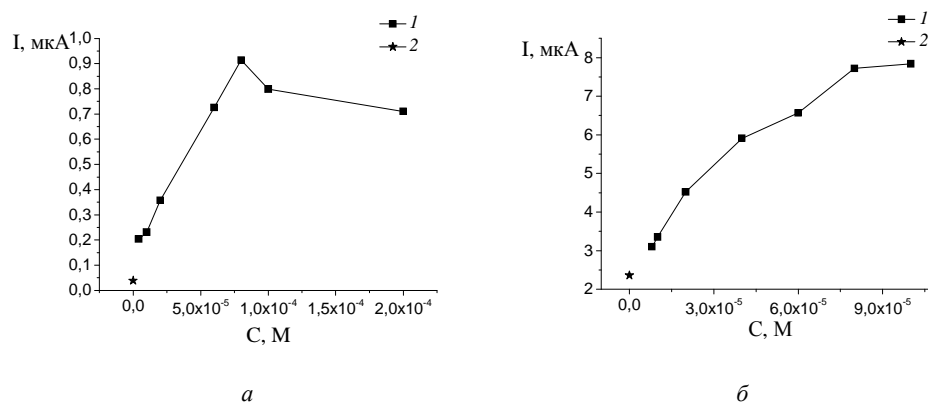


Рис. 6. Залежність сили струму піка відновлення In (III) від концентрації:
а – ECSE при pH 4,9; $C_{\text{In(III)}} = 8 \cdot 10^{-6}$ М; б – КЛС при pH 5,4; $C_{\text{In(III)}} = 4 \cdot 10^{-5}$ М:
1 – за наявності барвника; 2 – без барвника

Прямолінійне зростання сили струму піка P' зі збільшенням концентрації In(III) у розчині фіксують у межах концентрацій $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М за наявності ECЧР та КЛС та $2 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-5}$ М за наявності ECSE (при pH 4,9). У табл. 1 наведено метрологічні характеристики вольтамперометричного визначення іонів In(III). Однак за наявності досліджених азобарвників знизити межу виявлення In(III) порівняно з межею виявлення його на фоні $\text{CH}_3\text{COONa} - \text{CH}_3\text{COOH}$ вдається незначно.

Таблиця 1
Метрологічні характеристики визначення In(III) за наявності барвників
на фоні $\text{CH}_3\text{COONa} - \text{CH}_3\text{COOH}$

Система	In(III) на фоні $\text{CH}_3\text{COONa} - \text{CH}_3\text{COOH}$ pH 5,0 [4]	In(III)–ECSE $C_{\text{ECSE}} = 8 \cdot 10^{-5}$ М, pH 4,9	In(III)–ECЧР $C_{\text{ECЧР}} = 4 \cdot 10^{-5}$ М, pH 5,4	In(III)–КЛС $C_{\text{КЛС}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М, pH 5,4
Рівняння графіка	$I = 0,66 + 3,06 \cdot 10^4 C$	$I = 0,5 + 6,5 \cdot 10^4 C$	$I = 0,06 + 2,06 \cdot 10^4 C$	$I = 0,6 + 0,99 \cdot 10^5 C$
Δa	–	0,1	0,04	0,1
Δb	–	$1,1 \cdot 10^4$	$0,08 \cdot 10^4$	$0,02 \cdot 10^5$
Межі лінійності, М	$1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$
R	0,9990	0,9924	0,9995	0,9998
C_{min} , М	$5,0 \cdot 10^{-6}$ *	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$

* Нижня межа визначення, $C_{\text{н}}$, М.

Чутливішим є визначення In(III) за наявності ECSE у нейтральному середовищі. Лінійне зростання аналітичного сигналу зі збільшенням концентрації металу спостерігають у межах $8 \cdot 10^{-7}$ – $2 \cdot 10^{-5}$ М. Інші метрологічні характеристики вольтамперометричного визначення In(III) за наявності $8 \cdot 10^{-5}$ М ECSE при pH 7,0 такі:

рівняння графіка: $I = 0,41 + 3,2 \cdot 10^4 C$ ($\Delta a = 0,01$; $\Delta b = 0,2 \cdot 10^4$);
 коефіцієнт кореляції R : 0,9990;
 межа виявлення, $C_{\text{мін}}$, M : $7,0 \cdot 10^{-7}$.

З підвищенням температури розчинів до 50 °С сила струму піків Р' зростає. У разі подальшого нагрівання розчину спостерігають зменшення сили струму відновлення йонів In(III). Обчислено метрологічні характеристики визначення In(III) за наявності барвників у разі підвищеної температури (табл. 2). На жаль, нагрівання розчинів не дає змоги суттєво знизити межу виявлення In(III) за наявності ЕСЧР та КЛС.

Таблиця 2

Метрологічні характеристики визначення In(III) за наявності $2 \cdot 10^{-5}$ М барвників у разі нагрівання до температури розчину 45 °С

Система	In(III)–ЕСЧР	In(III)–КЛС
Рівняння графіка	$I = 0,02 + 2,51 \cdot 10^4 C_{\text{In(III)}}$	$I = 0,5 + 2,41 \cdot 10^5 C_{\text{In(III)}}$
Δa	0,01	0,1
Δb	$0,09 \cdot 10^4$	$0,08 \cdot 10^5$
Межі лінійності, М	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$
R	0,9999	0,9996
$C_{\text{мін}}$, М	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$

Зі збільшенням швидкості розгортки потенціалу V піки зміщуються у катодну область потенціалів, а їхні висоти зростають. Критерії швидкості $\Delta I_{gi}/\Delta I_{gV}$ піка Р' при $C_{\text{In(III)}} = 4 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{барв}} = 4 \cdot 10^{-5}$ М та рН 5,4 для ЕСЧР та КЛС, відповідно, дорівнюють 0,58 і 0,49, а це свідчить про дифузійну природу струму. Процес відновлення In(III) за наявності ЕСЧР ускладнений адсорбцією, значення критеріїв швидкості дорівнюють 0,9 при рН 4,5 та 1,10–1,13 при рН~7,0.

Наявність йонів In(III) зумовлює зміну забарвлення розчинів ЕЧТ у межах рН 2,0–7,5 з червоного на фіолетове, а при рН 7,5–9,5 з синього на фіолетове, що супроводжується незначним батохромним зсувом максимуму поглинання в електронному спектрі поглинання. Зміни у спектрах свідчать про комплексоутворення між йонами In(III) та ЕЧТ.

Електрохімічну поведінку йонів In(III) за наявності ЕЧТ досліджували раніше [4]. Крім піків відновлення вільного ЕЧТ, реєструють пік відновлення йонів In(III) (Р') та пік відновлення ліганду з комплексної сполуки In(III)–ЕЧТ (Р"). Автори [4] виявили, що крива залежності сили струму піка комплексної сполуки Р" від рН розчину має два максимуми при рН 4,0–5,5 та 7,5–8,5. Вищі значення сили струму автори отримали у слабко кислій ділянці рН, тому проводили дослідження тільки у цьому інтервалі кислотності середовища. Ми вивчили також і лужну ділянку.

Досліджено вплив температури відновлення In(III)–ЕЧТ для двох значень рН 5,3 та 8,3. У разі нагрівання розчину спостерігають зростання сили струму піка Р". У табл. 3 наведено метрологічні характеристики вольтамперометричного визначення In(III) з ЕЧТ за двох значень температури розчину і рН 8,3.

Для з'ясування природи струму відновлення вивчено залежність густини струму піка відновлення від швидкості зміни накладання напруги поляризації. Значення критерію швидкості $\Delta I_{gi}/\Delta I_{gV} = 0,46$ рН 5,0 свідчить про дифузійну природу струму відновлення додаткового піка Р".

Таблиця 3

Метрологічні характеристики визначення In (III) за наявності ЕЧТ за піком Р''

Система	In(III)–ЕЧТ при $t_{\text{кімн}}$, рН 5,0 [4]	In(III)–ЕЧТ при $t_{\text{кімн}}$, рН 8,3	In(III)–ЕЧТ при $t=50$ °С, рН 8,3
Рівняння графіка	$I = 1,38 + 7,05 \cdot 10^4 C$	$I = 0,67 + 4,4 \cdot 10^4 C$	$I = 0,9 + 1,8 \cdot 10^5 C$
Δa	–	0,01	0,2
Δb	–	$0,1 \cdot 10^4$	$0,3 \cdot 10^5$
Межі лінійності, М	$1,0 \cdot 10^{-6} - 8,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-5}$
R	0,9984	0,9908	0,9960
$C_{\text{мін}}$, М	$1,4 \cdot 10^{-6}$ *	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$

* Нижня межа визначення, $C_{\text{н}}$, М.

З метою дослідження селективності вивчали вплив йонів, що заважають (табл. 4). Співвідношення In(III):сторонній компонент вибрані за умови, що форма піка відновлення не спотворюється, а відносна похибка становить $\delta \leq 5\%$. Вибірковість вольтамперометричного визначення In(III) з ЕЧТ є ліпшою у слабкокислом середовищі, тому дослідження впливу сторонніх речовин при рН 8,3 не продовжували.

Таблиця 4

Вплив сторонніх речовин на вольтамперометричне визначення In(III) за допомогою ЕЧТ при рН 5,3 та рН 8,3

Стороння речовина	Співвідношення In:стороння речовина	
	рН 5,3	рН 8,3
K^+ , Na^+ , NH_4^+ , ClO_4^- , Cl^- , аскорбінова кислота	>1:1000	>1:1000
Ca^{2+}	1:20	—
Mg^{2+}	1:150	—
Cu^{2+}	1:2	—
Pb^{2+}	1:3	—
Ni^{2+}	1:0,1	—
Cd^{2+}	1:4	1:1
Zn^{2+}	1:25	—
Fe^{3+}	1:25	—
Cr^{3+}	1:1	1:0,5
Al^{3+}	1:15	—
Ga^{3+}	1:1	1:0,1
Sc^{3+}	1:4	—
Co^{3+}	1:1	1:1
Ti(IV)	1:1	1:0,5
Ce^{3+}	1:10	—
Nd^{3+}	1:5	—
Gd^{3+}	1:5	1:2
NO_3^-	1:500	—
Сульфосаліцилова кислота	1:700	—

Використання о,о'-дигідроксизаміщених азобарвників дає змогу поліпшити метрологічні характеристики вольтамперометричного визначення In(III). Однак найдоцільніше застосовувати ті реагенти, для яких реєструють пік відновлення ліганду з комплексної сполуки.

1. Дубенская Л.О., Левицкая Г.Д., Поперечная Н.П. и др. Вольтамперометрическое восстановление комплексных соединений In(III) с эриохромовым красным В // Журн. аналит. химии. 2005. № 11. С. 1182–1186.
2. Поперечная Н.П., Левицкая Г.Д., Богдан М.Я. Вольтамперометрическое определение РЗМ и Индия при их совместном присутствии // Зав. лаб. Диагностика материалов. 2002. № 9. С. 26–29.
3. Karbovnyuk I., Dubenska L., Poperechna N. Computer-based polarograph // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2002. Вип. 41. С. 125–128.
4. Левицька Г., Дубенська Л., Поперечна Н. та ін. Вольтамперометричне відновлення іонів In(III) у присутності еріохром чорного Т та магнезону // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2002. Вип. 42. С. 90–93.

VOLTAMMETRY OF In (III) IN THE PRESENCE OF SOME о,о'-DIHYDROXYSUBSTITUTED AZO DYES

S. Pysarevska, L. Dubenska, I. Semenjuk, V. Dzhyhyrej

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: pysarevska_s@yahoo.com*

The interaction between о,о'-dihydroxysubstituted azo dyes, namely, eriochrome blue SE, eriochrome black T, eriochrome blue-black R, kalces and In(III) ions has been investigated by spectrophotometric and voltammetric methods in wide pH and concentration ranges. The possibility of voltammetric determination of In(III) using studied azo dyes, where determination limit of In(III) is $n \times 10^{-6}$ M, has been shown.

Key words: voltammetry, azo dyes, indium, dropping mercury electrode.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ In(III) В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ о,о'-ДИГИДРОКСИЗАМЕЩЕННЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

С. Писаревская, Л. Дубенская, И. Семенюк, В. Джигирей

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина
e-mail: pysarevska_s@yahoo.com*

Методами спектрофотометрии и вольтамперометрии исследовано взаимодействие ионов In(III) с о,о'-дигидроксизамещенными азокрасителями – эриохром синим SE, эриохром черным Т, эриохром сине-черным R и кальцесом в широких границах pH и концентраций. Вольтамперометрическое определение In(III) с помощью исследованных азокрасителей возможно с $C_{\text{мин}}(\text{In(III)}) = n \times 10^{-6}$ М.

Ключевые слова: вольтамперометрия, азокрасители, индий, ртутный капаящий электрод.

Стаття надійшла до редколегії 27.10.2010

Прийнята до друку 24.12.2010