

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

Івкова Тетяна Іванівна



**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ ТА ФЛУОРЕСЦЕНТНО-
КІНЕТИЧНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ АНІОННИХ ДОМШОК
У ДЕЯКИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛАХ**

02.00.02 – аналітична хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків – 1997



Дисертацією є рукопис
Роботу виконано у відділі аналітичної хімії функціональних ма-
теріалів та об'єктів навколишнього середовища Інституту монокри-
сталів НАН України (м.Харків).

НАУКОВИЙ КЕРІВНИК: – Кандидат хімічних наук, ст. науковий
співробітник
Панталер Револьд Петрович,
Інститут монокристалів НАН України

ОФІЦІЙНІ ОПОНЕНТИ: – Доктор хімічних наук, ст. науковий
співробітник
Левін Михайло Григорович,
Харківський науковий центр лікарських
засобів

– Кандидат хімічних наук, доцент
Дрозд Анатолій Васильович,
Харківський державний університет

ПРОВІДНА УСТАНОВА: – Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатсь-
кого НАН України (м. Одеса)

Захист дисертації відбудеться "31" Жовтня 1997 р.
о "14" годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 02.02.14 в
Харківському державному університеті (310077, м. Харків, пл. Свобо-
ди, 4, ауд. 7-80).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій
бібліотеці Харківського державного університету.

Авторсферат розіслано "14" вересня 1997 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради, кандидат хімічних наук,
доцент

Л.О.Слета

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Однією з актуальних проблем сучасної науки і техніки є отримання речовин високого ступеню чистоти для вирощування монокристалів. В залежності від методу отримання, чистоти сировини, а також умов росту в реальному кристалі утворюються різні дефекти, які можуть спотворити його структуру, змінюючи фізичні, фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики монокристалів та приладів на їх основі.

Вміст мікродомішок у монокристалах, які використовують для конструювання оптичних та світлотехнічних приладів, суворо лімітується на рівні 10^{-4} - 10^{-6} %^{*)}. Поряд з контролем катіонного домішкового складу, визначення аніонних домішок має важливе значення для вирішення технологічних завдань та фундаментальних досліджень у галузі фізики іонних кристалів.

Для розв'язування таких задач доцільно використання спектрофотометричних та флуориметричних методів аналізу, які мають достатньо високі показники чутливості, задовільні метрологічні характеристики, відзначаються простотою аналітичної процедури, доступністю апаратурного оформлення. Проте можливості відомих спектрофотометричних та флуориметричних методик визначення мікрокількісного вмісту неметалевих домішок реалізовані не в повній мірі. Актуальним є розробка нових методик хімічного аналізу та пошук оптимальних умов проведення відомих індикаторних реакцій з метою підвищення їх селективності та досягнення необхідних меж визначення аніонних домішок у деяких функціональних матеріалах.

Метою роботи було створення комплексу високочутливих та селективних методик визначення ряду аніонних домішок у монокристалах та сировині для їх вирощування.

Для досягнення поставленої мети у роботі необхідно було вирішити такі завдання:

- здійснити пошук індикаторних реакцій для спектрофотометричного або флуоресцентно-кінетичного визначення до $n \cdot 10^{-4}$ % йодид-іонів та йоду у йодаті та хлориді калію; до $n \cdot 10^{-5}$ + 10^{-4} % нітрит- і нітрат-іонів у оксидах кадмію і вольфраму та у броміді калію; до $n \cdot 10^{-3}$ % фосфат-іонів у форміаті та карбонаті літію;
- встановити оптимальні умови протікання індикаторних реакцій, для деяких з них розглянути можливі механізми, вивчити продукти реакцій;
- розробити методики аналізу і встановити їх метрологічні характеристики;
- застосувати розроблені методики для контролю якості монокристалів та сировини для їх вирощування.

ЛНБ ім. В. Стефаніва
АН України

* Тут і далі вміст компонента, що визначається, є його масова частка у %.

Наукова новизна

- визначено оптимальні умови проведення реакцій йодування фенолового червоного (при визначенні йодид-іонів та йоду у йодаті і хлориді калію), а також відновлення молібдофосфорної кислоти (при визначенні фосфат-іонів у формиаті та карбонаті літію), побудовано експериментально-статистичні моделі вказаних процесів. Встановлено якісний та кількісний склад продуктів реакції йодування фенолового червоного;
- запропоновано новий флуоресцентно-кінетичний метод визначення хлорат-іонів за реакцією окислення риванолу у кислому середовищі, встановлено оптимальні умови проведення реакції, запропоновано можливий механізм активуючої дії іонів ванадію (III);
- вивчено реакції діазотування риванолу та наступного сполучення продукту реакції з N-діетил-N'-(1-нафтил)-стилксидаміном; оптимізовано умови застосування вказаних реакцій для визначення нітриг- та нітрат-іонів у оксиді кадмію та броміді калію з попереднім відновленням нітрат-іонів металевими оміднісними пластинками кадмію у редуторі.

Практичне значення

- розроблено і впроваджено у практику роботи НТК “Інститут монокристалів” НАН України, а також Усольського хімічного комбінату нові експресні спектрофотометричні та флуоресцентно-кінетичні методики визначення аніонних мікродомішок у оптичних та скінтиляційних монокристалах та в сировині для їх вирощування;
- одержані експериментальні дані про реакцію діазотування риванолу використано при створенні захищеного патентом експрес-тесту для виявлення та напівкількісного визначення нітратів у продуктах рослинництва та у питній воді.

Положення, які виносяться на захист:

- застосування реакції окислення риванолу хлорат-іонами у присутності іонів ванадію (III) для спектрофотометричного визначення хлорат-іонів;
- нова аналітична форма для визначення нітриг-іонів у вигляді азосполучення риванолу з N-діетил-N'-(1-нафтил)-стилксидаміном;
- експериментально-статистичні моделі процесів, які використовують при визначенні йодид-іонів з феноловим червоним і фосфат-іонів у вигляді молібдофосфорної сині;
- якісний та кількісний склад продуктів взаємодії йоду з феноловим червоним;
- комплекс методик для спектрофотометричного та флуоресцентно-кінетичного визначення до 10^{-6} - $10^{-4}\%$ I_2 , Γ , ClO_3^- , NO_3^- , NO_2^- та PO_4^{3-} -іонів в особливо чистих солях і оксидах металів, які використовують для отримання скінтиляційних та оптичних монокристалів; експрес-тест для напівкількісного визначення нітратів у плодоовочевій продукції та у питній воді.

Апробація роботи Матеріали дисертаційної роботи доповідались на Всесоюзній конференції з сучасних проблем фізичної хімії розчинів (Ленінград, квітень 1979 р.), III Всесоюзній конференції з стану та перспектив розвитку методів отримання монокристалів (Харків, жовтень 1985 р.), II Республіканський конференції з аналітичної хімії (Ужгород, жовтень 1985 р.), VIII Всесоюзній конференції з методів отримання та аналізу високочистих речовин (Горький, травень 1988 р.), Всеросійському семінарі з хімічного аналізу продуктів харчування та забруднення навколишнього середовища (Москва, лютий 1992 р.).

Публікації та особистий внесок автора Основні результати дисертації викладено у 6 статтях, 1 патенті, 4 тезах доповідей. Автор особисто виконав усі експерименти, а також обробку експериментальних даних, разом з науковим керівником обговорював постановку задачі і результати досліджень.

Структура та обсяг роботи Дисертація складається із вступу, шести розділів, висновків, списку цитованої літератури.

У I розділі наведено літературні дані про вплив аніонних домішок на ріст та властивості деяких оптичних і скінтіляційних монокристалів, подано огляд найбільш поширених абсорбціометричних, флуоресцентних та інших інструментальних методів визначення аніонних домішок, розглянуто деякі питання, які торкаються методів визначення йодид-, хлорат-, нітрит-, нітрат- та фосфат-іонів.

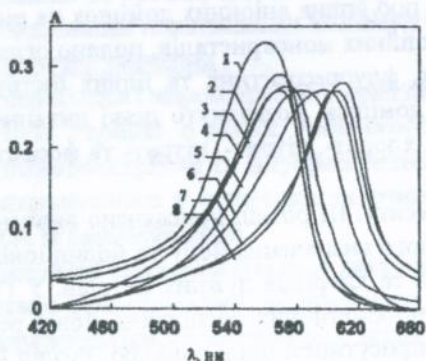
У розділі II описано техніку експерименту. III розділ присвячено вивченню оптимальних умов спектрофотометричного визначення йоду та йодид-іонів із феноловим червоним для аналізу йодатів та хлоридів лужних металів. У IV розділі викладено результати флуоресцентно-кінетичних досліджень нової реакції окислення риванолу хлорат-іонами в присутності іонів ванадію. Розділ V присвячено спектрофотометричному вивченню реакцій діазотування та азосполучення риванолу для визначення нітрит- та нітрат-іонів. У розділі VI наведено результати дослідження умов спектрофотометричного визначення фосфат-іонів у вигляді молібдофосфорної сині. Кожний розділ закінчується описом розроблених методик аналізу функціональних матеріалів та висновками з проведених досліджень. Роботу викладено на 149 сторінках машинописного тексту, з них 22 сторінки займають 25 таблиць, 12 сторінок – 21 малюнок, 20 – список цитованої літератури (189 джерел).

ВИВЧЕННЯ УМОВ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ЙОДУ ТА ЙОДИД-ІОНІВ У ЙОДАТАХ ТА ХЛОРИДАХ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

Для визначення мікродомішок йоду та йодид-іонів у йодатах лужних металів було застосовано реакцію йодування фенолового червоного після окислення йодид-іонів до йоду йодатом у кислому середовищі. Пошук оптимальних

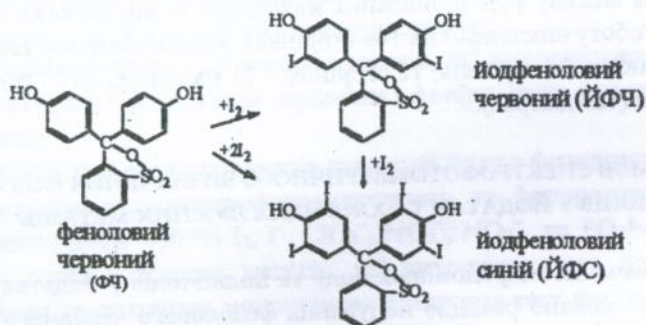
умов спектрофотометричного визначення йодид-іонів було здійснено із застосуванням математичного планування експерименту. Було реалізовано повний факторний експеримент (ПФЕ) 2^3 з трьома змінними (температура – x_1 , кислотність – x_2 та тривалість процесу – x_3). За функцію відгуку було прийнято світлопоглинання розчинів. Після математичної обробки результатів реалізації матриці планування та розкодування факторів, з умови значущості коефіцієнтів регресії, було знайдено координати екстремальної точки: $x_1 = (55 \pm 3)^\circ\text{C}$; $x_2 = (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ моль/л HCl ; $x_3 = (17 \pm 3)$ хв.

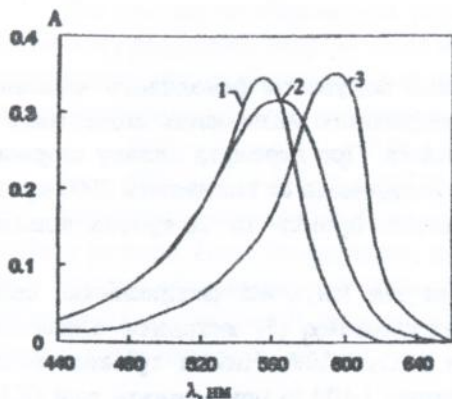
Знайдені оптимальні умови визначення йодид-іонів слушні для обраних інтервальних значень факторів, які вивчались, і визначають процес кількісної взаємодії йоду з феноловим червоним. На мал.1 наведено спектри світлопоглинання продуктів взаємодії фенолового червоного в присутності різних початкових концентрацій йодид-іонів.



Мал.1. Спектри світлопоглинання фенолового червоного (ФЧ). 1 – $C_{\text{ФЧ}} = 5,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 2+8 – $C_{\text{ФЧ}} = 5,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $m_{\text{I}^-} = 5, 10, 20, 25, 30, 35, 40$ мкг відповідно, $V = 25$ мл, $C_{\text{HCl}} = C_{\text{KIO}_3} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $l = 1$ см.

Визначення числа компонентів у реакційному розчині при йодуванні фенолового червоного було здійснено за методом Уолеса-Каца і знайдено, що в реакційній суміші існує 3 компоненти (мал.2):





Мал.2. Спектри світлопоглинання $5,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л розчинів: 1 – ФЧ, $\lambda_{\max}=560$ нм, 2 – ЙФЧ, $\lambda_{\max}=565$ нм, 3 – ЙФС, $\lambda_{\max}=595$ нм, $l=1$ см, $pH=9,5$.

Було розраховано значення молярних коефіцієнтів поглинання ($l \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$): $\epsilon_{\text{ФЧ}}^{560}=(6,56 \pm 0,06) \cdot 10^4$, $\epsilon_{\text{ЙФЧ}}^{565}=(6,01 \pm 0,04) \cdot 10^4$, $\epsilon_{\text{ЙФС}}^{595}=(6,35 \pm 0,06) \cdot 10^4$. Кількісний аналіз реакційної суміші здійснено спектрофотометрично за методом Фіордта. Концентрації ФЧ, ЙФЧ та ЙФС було розраховано при розв'язанні перевизначеної системи лінійних рівнянь з трьома невідомими при 15 довжинах хвиль (460+640 нм) для п'яти початкових концентрацій йодид-іонів.

Встановлено, що головним продуктом взаємодії при йодуванні ФЧ у розчинах з початковою концентрацією йодид-іонів до 0,8 мкг/мл є ЙФЧ. При збільшенні концентрації йодид-іонів до 1,0 мкг/мл зростає концентрація ЙФС, при цьому співвідношення часток (%) ЙФЧ і ЙФС у розчині дорівнює близько 1 (Табл. 1).

Таблиця 1

Склад продуктів реакції йодування ФЧ

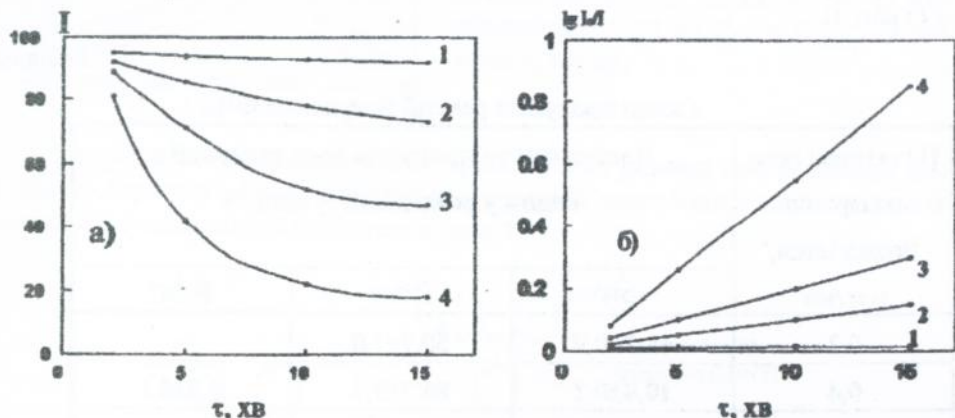
Початкова концентрація йодид-іонів, мкг/мл	Частки ФЧ та продуктів його взаємодії з йодом у реакційній суміші, %		
	ФЧ	ЙФЧ	ЙФС
0,2	49,2±0,9	50,7±1,0	–
0,4	10,4±0,2	86,7±1,7	2,8±0,1
0,6	–	84,0±1,7	16,0±0,3
0,8	–	65,3±1,3	34,6±0,7
1,0	–	45,2±0,9	54,7±1,1

Здобуті результати вивчення реакції йодування фенолового червоного було закладено в основу спектрофотометричного визначення йодид-іонів та йоду у йодатах та хлоридах лужних металів. При перевірці впливу сторонніх іонів показано, що на визначення 1 мкг йодид-іонів не впливають 2000-кратна кількість хлорид-іонів, 200-кратна кількість бромід- та 20-кратна кількість бромат-іонів.

Розроблена методика відрізняється від існуючих експресністю, селективністю, добрими метрологічними показниками (S_r методики визначення йодид-іонів у KIO_3 не перевищує 0,04, у $LiIO_3$ – 0,09). Нижня границя визначення вмісту йодид-іонів та йоду дорівнює $1 \cdot 10^{-4}$ % при наявності солі (KIO_3 , $LiIO_3$) 1 г.

ФЛУОРЕСЦЕНТНО-КІНЕТИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОДОМШОК ХЛОРАТ-ІОНІВ У ХЛОРИДІ КАЛІЮ ОСОБЛИВОЇ ЧИСТОТИ

У роботі досліджено нову індикаторну реакцію окислення риванолу (2-стоксі-6,9-діаміноакридинлактату) хлорат-іонами в присутності відновленого сульфату ванадію. Встановлено, що гашення флуоресценції розчину риванолу пропорційне вмісту хлорат-іонів і протікає у часі (мал.3). У відсутності іонів ванадію (III, IV) реакція не відбувається.

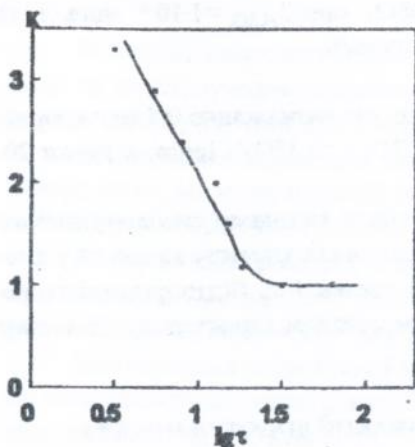


Мал.3. Зміна інтенсивності флуоресценції розчинів риванолу (Riv) в присутності хлорат-іонів у часі: а) залежність інтенсивності флуоресценції I від часу τ , б) залежність $\lg I_0/I$ від часу τ . 1 – контрольна проба, 2,3 і 4 – 0,2, 0,5 і 1,0 мкг ClO_3^- відповідно; $C_{Riv}=1,3 \cdot 10^{-7}$ моль/л, $C_{VOSO_4}=1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{H_2SO_4}=3,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Для одержання відповідних форм ванадію розчин VOSO_4 відновлювали у цинковому редуторі. Відразу після виходу з редутора у розчині сульфату ванадіду знаходяться тільки іони ванадію (II) $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, які згодом під впливом кисню повітря послідовно окислюються до ванадію (III) та (IV):

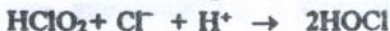


Методами титриметрії було досліджено склад відновлених форм ванадію у розчині. Було встановлено, що через 15 хвилин після виходу з редутора у розчині відновленого VOSO_4 , були виявлені іони V(III) та V(IV) , співвідношення концентрацій яких наближається до 1 і залишається постійним на протязі тривалого часу (мал. 4).



Мал.4. Зміна співвідношення концентрацій $\text{V(III)} / \text{V(IV)} = K$ від часу контактування з киснем повітря (τ). $C_{\text{VOSO}_4} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

На підставі проведених досліджень зроблено припущення відносно механізму взаємодії риванолу (Riv) з хлоратом в присутності іонів ванадію (III), (IV). Ця взаємодія, певно, відбувається за схемою:

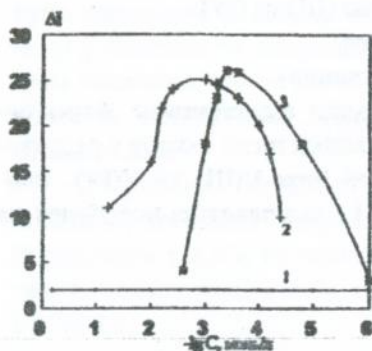


де RH^+ – протонований риванол, P^+ – продукти окислення риванолу.

Роль іонів ванадію (III), мабуть, зводиться до перекладення хлорат-іонів у менш стабільні форми, які здатні легше вступати у взаємодію з риванолом.

Вивчено дію основних факторів, які впливають на зниження інтенсивності флуоресценції риванолу (мал. 5). Для визначення 0,2÷1,0 мкг хлорат-іонів най-

дено такі оптимальні умови проведення реакції окислення риванолу: $C_{H_2SO_4} = (0,3-3,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{VOSO_4} = (1,5-5,0) \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{Riv} = (1,0-1,5) \cdot 10^{-7}$ моль/л.



Мал.5. Зміна інтенсивності флуоресценції розчинів риванолу в присутності хлорат-іонів (0,03 мкг/мл) в залежності від молярної концентрації: 1 — невідновленого $VOSO_4$ при $C_{H_2SO_4} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2 — сірчаної кислоти при C_{VOSO_4} (відновл.) = $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 3 — відновленого розчину $VOSO_4$ при $C_{H_2SO_4} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л та $C_{Riv} = 1,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

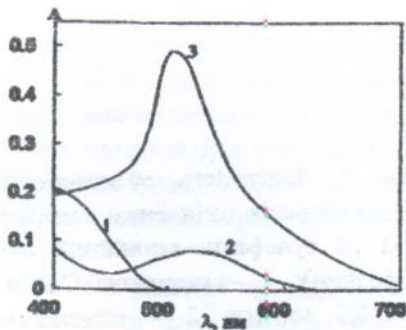
Вивчення впливу сторонніх іонів виявило, що визначенню 0,5 мкг хлорат-іонів не заважають 200-кратний надвишок ClO_4^- та NO_3^- іонів, а також 20-кратні надвишки IO_3^- , Br^- , Fe^{3+} іонів.

Проведене дослідження дозволило розробити методику високочутливого визначення (до $1 \cdot 10^{-6}$ %) хлорат-іонів у монокристалах хлориду калію та у хлориді амонію особливої чистоти при наважці зразка 1 г. Відтворюваність результатів аналізу ClO_3^- у KCl запропонованим методом характеризує значення S_r 0,2-0,04.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИВЧЕННЯ РЕАКЦІЇ ДІАЗОТУВАННЯ ТА АЗОСПОЛУЧЕННЯ РИВАНОЛУ З МЕТОЮ ВИЗНАЧЕННЯ НІТРИТ- ТА НІТРАТ-ІОНІВ У ДЕЯКИХ ОПТИЧНИХ ТА СЦІНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ

Риванол, як первинний ароматичний діамін акридинового ряду, може вступати у реакцію діазотації з нітрит-іонами у кислому середовищі. Знайдено, що вишнєво-червона сполука, яка утворюється, має максимум поглинання світла при 515 нм; розраховане значення ε діазориванолу має значення $(4,1 \pm 0,2) \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Вивчення умов діазотування риванолу від кислотності та часу довело, що оптимальним значенням рН середовища є інтервал 0,8±0,2 з вимірюванням світлопоглинання на 10-15 хвилини від початку проведення реакції. При використанні знайдених умов стає можливим визначення до 0,04 мкг/мл нітрит-іонів, що значно менше нижньої границі визначення нітрит-іонів (0,2 мкг/мл) з риванолом за відомими з літературних джерел методиками.

Для подальшого підвищення можливостей визначення нітрит-іонів з риванолом було запропоновано використати реакцію азосполучення діазориванолу з N-Дістил-N'-(1-нафтил)-стилендіаміном (DND) (мал.6).



Мал.6. Спектри поглинання риванолу (1), продукту діазотування риванолу (2) та продукту азосполучення діазориванолу з DND (3). $C_{Riv}=8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{DND}=2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{NO_2}=0,7$ мкг/мл, pH 1,0, $l=1$ см.

Вивчення залежності світлопоглинання розчинів від pH у реакціях діазотації та азосполучення показало можливість послідовного проведення цих реакцій в одному розчині при оптимальному значенні pH $1,0 \pm 0,2$.

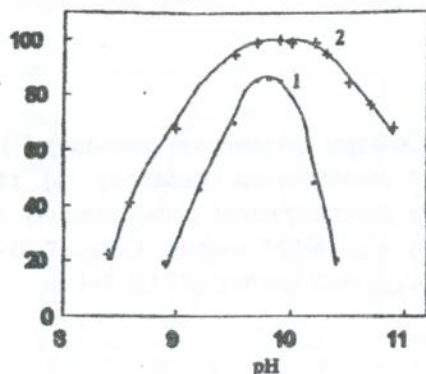
Встановлено характерні залежностей світлопоглинання азобарвника, що утворюється, від концентрацій реагентів (Riv , DND) та розраховано значення в цієї сполуки в знайдених умовах ($(3,4 \pm 0,1) \cdot 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$).

Використання реакції утворення азосполуки діазориванолу з DND дозволило знизити C_{min} до 0,007 мкг/мл нітрит-іонів, що становить цю методику у ряд найбільш чутливих методик визначення нітрит-іонів.

Застосування розробленої методики для визначення нітрат-іонів призвело до необхідності вивчення реакції їх відновлення до нітритів. Показано, що максимальний вихід нітритів (~100 %) має місце при проведенні реакції відновлення у редукторі з пластинками Cd/Cu в сульфатно-аміачному буферному розчині з pH $9,85 \pm 0,05$ (мал.7).

На підставі проведених досліджень було запропоновано методики визначення до $1 \cdot 10^{-5}$ % сумарного та окремого вмісту нітрит- та нітрат-іонів у броміді калію до $1 \cdot 10^{-4}$ % цих домішок у оксиді кадмію особливої чистоти. Правильність визначення перевірено за схемою "уведено-знайдено" і показано, що систематичні похибки визначень незначущі, а випадкові характеризуються $S_r = 0,1 \pm 0,01$.

З використанням результатів дослідження реакції діазотації риванолу було розроблено екологічно безпечний, чутливий ($C_{min}=45$ мкг/мл NO_3^-) і стійкий при зберіганні (до 6 місяців) нітрат-тест для напівкількісного визначення нітрат-іонів у питній воді та у плодах та овочах.

Вихід $N(NO_2^-)$, %

Мал. 7. Залежність ефективності відновлення нітратів омідненим кадмієм від рН (1 М сульфатно-амонійний буферний розчин): 1 – порошок Cd/Cu, $C_{N(NO_2^-)} = 0,5$ мкг/мл; 2 – пластинки Cd/Cu у редукторі, $C_{N(NO_2^-)} = 0,05$ мкг/мл.

ВИВЧЕННЯ УМОВ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ФОСФАТ-ІОНІВ У ДЕЯКИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛАХ

Проведено вивчення впливу основних факторів на умови спектрофотометричного визначення фосфат-іонів у вигляді молібдофосфорної сині (МФС) за допомогою метода математичного планування експерименту. Було реалізовано повний факторний експеримент 2^3 при трьох змінних факторах: концентрації молібдату амонію (x_1), сірчаної та аскорбинової кислот (x_2) та (x_3) при фіксованих значеннях температури та часу. За функцію відгуку було прийнято значення світлопоглинання розчинів після закінчення реакції. Одержано математичний опис моделі процесу утворення МФС з урахуванням значущості коефіцієнтів регресії: $y = 0,162 + 0,108x_1 - 0,0367x_2$.

Зроблено висновок, що на процес утворення МФС у досліджуваній області факторного простору суттєво впливають два фактори: вміст молібдату амонію та кислотність розчину; концентрація аскорбинової кислоти не впливає на значення функції відгуку у межах факторного простору, який було досліджено.

Правильність розрахованої експериментально-статистичної моделі і висновків, що було зроблено на її підставі, підтверджено результатами прямих експериментів, за допомогою яких було знайдено інтервальні значення досліджуваних факторів. Для визначення від 0,03 до 0,3 мкг/мл іонів фосфору (V) оптимальними є такі значення концентрації реагентів, моль/л: молібдат амонію – $(1,0 \pm 2,8) \cdot 10^{-4}$, сірчана кислота – $(0,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-1}$, аскорбинова кислота – $(0,4 \pm 2,0) \cdot 10^{-2}$.

Правильність визначення фосфору перевірено за схемою "уведено-знайдено" за допомогою t-критерію. Випадкові похибки визначення характе-

ризуються значеннями S_r 0,01-0,06.

При порівнянні розробленої методики з існуючими безекстракційними методиками визначення фосфору (V), що базуються на утворенні МФС, відзначено, що досягнуте значення S_{\min} (0,03 мкг/мл) на порядок нижче, ніж у відомих з літературних джерел методиках при тих же, або навіть гірших показниках відтворюваності результатів.

На підставі проведених досліджень було створено ряд спектрофотометричних та флуоресцентно-кінстичних методик для визначення аніонних домішок у деяких матеріалах, характеристики яких наведено у таблиці 2.

Таблиця 2.

Характеристики розроблених методик

Об'єкт аналізу	Домішка, яку визначають	Реагенти, метод визначення	S_{\min} , мкг/мл	Інтервали визначення, %	S_r	Селективність
KIO ₃ , LiIO ₃	Г, I ₂	феноловий червоний (СФМ)	4·10 ⁻²	(0,1-1,0)·10 ⁻³	0,05	1:20000 СГ, 1:200 Br ⁻ , 1:20 BrO ₃ ⁻
KCl, NH ₄ Cl	ClO ₃ ⁻	риванол/ V(III) (Фл-Кін)	2·10 ⁻³	(1,0-7,0)·10 ⁻⁵	0,06	1:200 ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ 1:20 IO ₃ ⁻ , Br ⁻ , Fe ³⁺
H ₂ O	NO ₂ ⁻	риванол (СФМ)	4·10 ⁻²	(0,4-4,0)·10 ⁻⁵	0,05	
KBr	NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	риванол+ DND (СФМ)	7·10 ⁻³	(1,0-7,0)·10 ⁻⁵	0,10	1:1000 NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , СГ, PO ₄ ³⁻ , F ⁻ , NH ₄ ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺
CdO	—	—	1·10 ⁻²	(0,1-1,0)·10 ⁻³	0,06	
Продукти рослинництва	—	риванол/ Zn (ВЕТ)	≤50 мкг	(0,6-10)·10 ⁻²	0,26	1:700 Fe ³⁺
WO ₃	—	SNa+DND (СФМ)	4·10 ⁻³	(0,05-1,0)·10 ⁻³	0,04	
LiCOOH Li ₂ CO ₃	PO ₄ ³⁻	молібдат амонію, аскорбінова кислота (СФМ)	3·10 ⁻²	(0,03-0,3)·10 ⁻⁴	0,03	1:100 SiO ₃ ²⁻ 1:1 AsO ₄ ³⁻

СФМ – спектрофотометрія, Фл-Кін – флуоресцентно-кінстичне визначення, ВЕТ – візуальний експрес-тест; DND – N-Дітил-N'-(1-нафтил)-етилєндіамін, SNa – сульфанілат натрію.

ВИСНОВКИ

1. У результаті спектрофотометричного вивчення реакції йодування фенолового червоного (ФЧ) із застосуванням математичного планування експерименту знайдено оптимальні умови проведення процесу. Встановлено якісний і кількісний склад продуктів реакції. Показано, що основними продуктами реакції є йодфеноловий червоний (ЙФЧ) та йодфеноловий синій (ЙФС) – ді- і тетраїодпохідні фенолового червоного. Визначено коефіцієнти молярного поглинання ФЧ, ЙФЧ та ЙФС при рН 9,5 і $\lambda=460\pm 640$ нм.
2. Запропоновано нову індикаторну реакцію для визначення хлорат-іонів, яка заснована на гашенні флуоресценції розчину риванолу у кислому середовищі (в присутності відновленого сульфату ванадію). Знайдено оптимальні умови проведення процесу. Досліджено вміст відновлених форм ванадію після виходу з редуктору і знайдено, що у розчині присутні іони V(III) і V(IV) у співвідношенні 1:1. Висказано припущення відносно активуючої дії ванадію (III) у реакції окислювання риванолу хлоратом, запропоновано схему можливого механізму реакції.
3. Спектрофотометричне вивчення реакції діазування риванолу дозволило зменшити нижню границю концентрацій нітрит-іонів, які визначаються (до 0,04 мкг/мл), що значно нижче, ніж у відомих з літературних джерел методик з використанням тієї ж аналітичної форми.
4. Уперше для визначення нітрит-іонів було використано реакцію азосполучення діазориванолу з N-Дістил-N'-(1-нафтил)-стилсндіаміном (DND). Знайдені оптимальні умови проведення реакції дозволили визначати до 0,007 мкг/мл нітрит-іонів.
5. Вивчено умови відновлення нітрат-іонів металевим кадмієм і знайдено, що кількісний вихід нітрит-іонів досягається при проведенні процесу у сульфатно-аміачному буферному розчині при рН 9,85 \pm 0,05 у редукторі, який заповнено омідненими пластинками кадмію.
6. Спектрофотометричне вивчення з математичним плануванням експерименту реакції одержання і відновлення молібдофосфорної кислоти до молібдофосфорної сині за допомогою математичного планування експерименту виявило, що на процес справляють суттєвий вплив два основних фактори – вміст молібдату амонію і кислотність розчину. Визначено оптимальні умови реакції.
7. Здобуті результати досліджень дозволили створити комплекс спектрофотометричних та флуоресцентно-кінетичних методик для визначення 10⁻⁶-10⁻⁴ % I₂, Г, ClO₃⁻, NO₃⁻, NO₂⁻ та PO₄³⁻-іонів в особливо чистих речовинах і оксидах металів, а також розробити екологічно безпечний, чутливий і стійкий при

Основні результати дисертації опубліковано в роботах:

1. Панталер Р.П., Ивкова Т.И. Изучение взаимодействия иода с феноловым красным. Определение следов иодидов в иодатах и хлоридах щелочных металлов // Журн. аналит. химии, 1977. – Т.32 – Вып. 10. – С.1975-1979.
2. Панталер Р.П., Ивкова Т.И. Флуоресцентно-кинетическое определение микропримеси хлоратов в хлориде калия особой чистоты // Журн. аналит. химии. – 1994. – Т.49. – Вып.2. – С.298-301.
3. Панталер Р.П., Ивкова Т.И. Новый индикатор для быстрого обнаружения и полуколичественного определения нитратов в плодах и овощах // Химический анализ пищевых продуктов и объектов окружающей среды / М.:ЦРДЗ, – 1992. – С.11-14.
4. Панталер Р.П., Ивкова Т.И., Городилова Л.И. Фотометрические методы определения нитрат- и нитрит-ионов в оксидах кадмия и вольфрама // Высокочистые вещества. – 1993. – № 6. – С.127-132.
5. Ивкова Т.И. Спектрофотометрическое изучение реакции иодирования фенолового красного // Современные проблемы физической химии растворов. Ч.1. – Л., 1977. – 4 с. – Деп. в ВИНТИ 25.08.77, № 3432, С.58-61.
6. Панталер Р.П., Ивкова Т.И. Изучение взаимодействия фосфатов с молибдатом аммония // Деп. в Черкасском ОНИИТЭХим 30.01.81, № 360хп-Д. – 4 с.
7. Патент РФ № 1628697, МКИ G01T31/22. Способ изготовления индикаторной бумаги для полуколичественного определения нитратов в плодах и овощах / Панталер Р.П., Ивкова Т.И. (UA); заявл. 7.08.89. Опубл. 30.04.93.
8. Ivkova T.I., Pantaler R.P. Spectrophotometric and fluorimetric methods of anion impurity determination in some functional materials // Intern. Congress on Analyt. Chem., Abstr., Moscow, 1997. – V.2. – P. O-15.
9. Панталер Р.П., Ивкова Т.И. Флуоресцентно-кинетическое определение хлоратов в хлориде калия особой чистоты // Тез. докл. II республ. конф. Ужгород, 1985. – С.87.
10. Алфимова Л.Д., Лебедь Н.Б., Панталер Р.П., Пуляева И.В., Ивкова Т.И. Применение каталитических реакций для определения примесей неметаллов в особо чистых веществах // Тез. докл. VIII Всес. конф. по методам получения и анализа высокочистых веществ. ч.III. – Горький, 1988. – С.112.
11. Pantaler R.P., Blank A.B., Gudzenko L.V., Yegorova L.A., Ivkova T.I., Lebed' N.B., Timchenko A.K. Rapid tests for determination and semiquantitative determination of toxic elements in water // Intern. Congress on Analyt. Chem., Abstr., Moscow, 1997. – V.2. – P. K-8.

Івкова Т.І. Спектрофотометричні та флуоресцентно-кінетичні методи визначення аніонних домішок у деяких функціональних матеріалах.

Дисертація – на правах рукопису – на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія, Харківський державний університет, Харків, 1997.

Захищається 11 наукових робіт, в яких вивчено оптимальні умови спектрофотометричного та флуоресцентно-кінетичного визначення мікрокількісного вмісту йодид-, хлорат-, нітриг-, нітрат- та фосфат-іонів. На підставі проведених досліджень розроблено комплекс методик для визначення до 10^{-4} - 10^{-6} % вказаних аніонів у деяких особливо чистих солях та оксидах металів, які використовуються для вирощування оптичних та сцинтиляційних монокристалів.

Івкова Т.И. Спектрофотометрические и флуоресцентно-кинетические методы определения анионных примесей в некоторых функциональных материалах.

Диссертация – на правах рукописи – на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия, Харьковский государственный университет, Харьков, 1997.

Защищается 11 научных работ, в которых изучены оптимальные условия спектрофотометрического и флуоресцентно-кинетического определения микрограммовых содержаний йодид-, хлорат-, нитрит-, нитрат- и фосфат-ионов. На основании проведенных исследований разработан комплекс методик для определения до 10^{-4} - 10^{-6} % указанных анионов в некоторых особо чистых солях и оксидах металлов, используемых для выращивания оптических и сцинтилляционных монокристаллов.

Ivkova T.I. Spectrophotometric and fluorimetric-kinetic methods for anion impurity determination in the some functional materials.

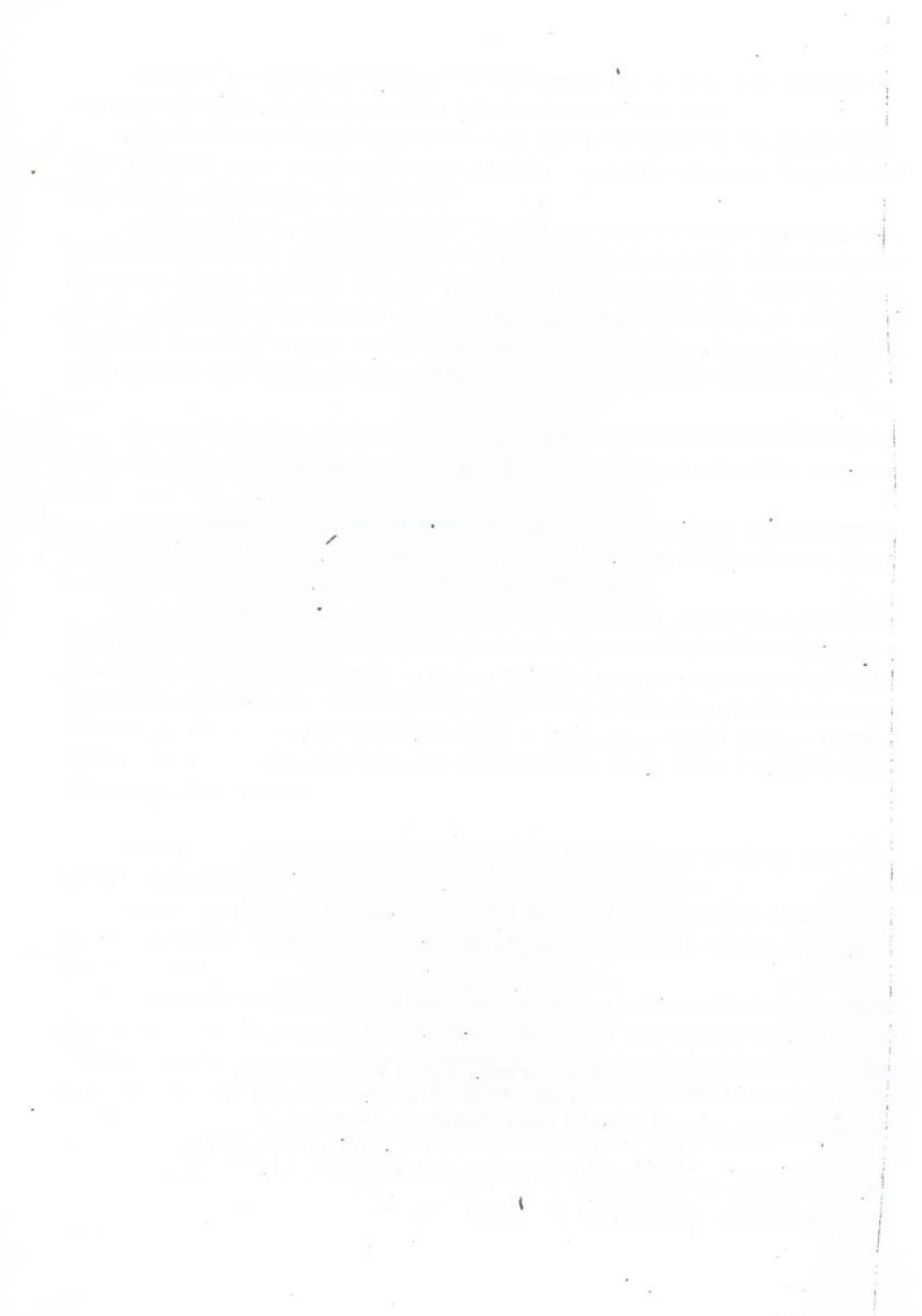
Thesis – on the right of manuscript – for degree of the Candidate of Chemistry on the speciality 02.00.02 – analytical chemistry. Kharkov State University, Kharkov, 1997.

11 scientific works including the study of the optimal conditions for spectrophotometric and fluorimetric-kinetic determination of microquantities of iodid-, chlorate-, nitrite-, nitrate- and phosphate-ions are defended. On the basis of the investigations that were carried out were developed methods for analysis of these anions in the some high purity salts and oxides of metals, used for growth of optic and scintillation single crystals.

Ключові слова: спектрофотометричний та флуоресцентно-кінетичний методи аналізу, йодид-, хлорат-, нітриг-, нітрат- та фосфат-іони, оптичні та сцинтиляційні монокристали.

Відповідальний за випуск Л.П.Експеріандова
Підписано до друку 26.06.97. Формат 60x84 1/16
Тираж 80 прим.Замовлення №1227.

Отпечатано на дублюкаторе «Seiki» ФАО «КиПи-РИЗО»
310166, г.Харьков, пр. Ленина 17а, к. 405.



AB 38.556