



УКРАЇНА

(19) UA (11) 42364 (13) A

(51) 7 G01N31/22

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ БІСМУТУ

(21) 2001010627

(22) 29 01 2001

(24) 15 10 2001

(33) UA

(46) 15 10 2001, Бюл. № 9, 2001 р.

(72) Воронич Ольга Гаврилівна, Кормош Жолт
Олександрович, Балог Йосип Степанович, Базель
Ярослав Рудольфович, Зимоля Іван Іванович(73) УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕР-
СИТЕТ, UA(57) Спосіб екстракційно-фотометричного визна-
чення бісмуту, який включає в себе зв'язування біс-
муту в іонний асоціат з бромід-іонами та основ-

ним барвником у присутності диметилформаміду в
сірчанокислотному середовищі, екстракцію комплексу
сумішшю (4 1) толуолу з циклогексаноном і насту-
пним фотометруванням екстрактів, який **відріз-
няється** тим, що як основний використовують ціа-
ніновий барвник 5,7-дибром-1,3,3-триметил-2-
[(1',3',3'-триметиліндолінден)-2'-пропіл]-3,3'-Н-ін-
долю хлорид (ДБДІК), а зв'язування бісмуту в іон-
ний асоціат проводять в присутності 8-16%(об.)
диметилформаміду та 0,5-4,5 моль/л сірчаної кис-
лоти при концентрації бромід-іонів та барвника
(1,2-3,6)·10⁻² та (0,8-1,6) 10⁻⁴ моль/л відповідно

Винахід відноситься до аналітичної хімії, а са-
ме до способів екстракційно-фотометричного ви-
значення бісмуту і може бути використаний для
аналізу природних та промислових об'єктів з низь-
ким вмістом бісмуту

Відомо, що для фотометричного визначення
бісмуту широке використання мають трьохкомпо-
нентні системи Bi³⁺-галогенід-іон - основний барв-
ник (див Коренман И М, Шеянова Ф Р. Тр. по хи-
мии и хим. технологии - Горький - 1966 - Т 15,
№ 1 - С 184) [1]. Молярний коефіцієнт світлопог-
линання при λ_{max}=560 нм становить 2,3·10⁴. Недо-
ліком методу є низька селективність і чутливість
визначення. Разом з бісмутом вилучаються і зава-
жають його визначенню ртуть, кадмій, свинець,
срібло, талій, мідь та ін елементи

Більш чутливим є метод екстракційно-фото-
метричного визначення бісмуту, оснований на екс-
тракції бісмуту у вигляді йодидного комплексу з
метиловим зеленим (див Шестидесятная Н Л,
Киш П П, Меренич А В. Журн. аналит. химии -
1970 - Т 25, № 8 - С 1547-1551) [2]. Молярний
коефіцієнт світлопоглинання екстрактів йодобісму-
тату метилового зеленого при λ_{max}=650 нм рів-
ний 4,3·10⁴. Недоліком методу є невисока чутли-
вість та селективність визначення бісмуту зава-
жають всі елементи, що утворюють стійкі йодидні
комплекси - Hg(II), Pb, In, Au(III), Ag та ін.

Найбільш близьким за технологічною суттю та
досягаємими результатами до даного винаходу є
екстракційно-фотометричний спосіб визначення
бісмуту, який базується на утворенні та екстракції
бісмуту з бромід-іонами та основним барвником

астрафлосинном FF (див Патент 18922 А, UA,
G01N31/22. Спосіб екстракційно-фотометричного
визначення бісмуту Я Р Базель, О Г Воронич,
І І Зимоля, Я І Студеняк

Іонний асоціат складу [BiBr₄]⁻·R⁺, де R⁺ - катіон
основного барвника, утворюється в кислому сере-
довищі і екстрагується сумішшю (4 1) толуолу з
циклогексаноном. Молярний коефіцієнт світлопог-
линання при λ_{max}=553 нм становить 8,3·10⁴.

Недоліком способу є невисока чутливість ви-
значення

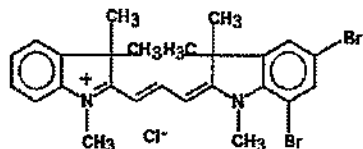
Завдання винаходу підвищення чутливості та
точності визначення бісмуту. Поставлене завдання
вирішується тим, що в способі екстракційно-
фотометричного визначення бісмуту, який вклю-
чає в себе зв'язування бісмуту в іонний асоціат з
бромід-іонами та основним барвником у присутно-
сті диметилформаміду в сірчанокислотному сере-
довищі, екстракцію комплексу сумішшю (4 1) толуолу
з циклогексаноном і наступним фотометруванням
екстрактів, згідно з винаходом, в якості основного
барвника використовують ціаніновий барвник
5,7-дибром-1,3,3-триметил-2-[(1',3',3'-триметилін-
долінден)-2'-пропіл]-3,3'-Н-індолю хлорид
(ДБДІК), а зв'язування бісмуту в іонний асоціат
проводять в присутності 8-16%(об.) диметилфор-
мамиду та 0,5-4,5 моль/л сірчаної кислоти при кон-
центрації бромід-іонів та барвника (1,2-3,6)·10⁻² та
(0,8-1,6) 10⁻⁴ моль/л відповідно

Повне зв'язування бісмуту в екстрагуємий іон-
ний асоціат досягається при кислотності сере-
довища 0,5-4,5 моль/л H₂SO₄, в присутності
8-16%(об.) донорно-активного розчинника диме-

(19) UA (11) 42364 (13) A

типформаміду (ДМФА), при концентрації бромід-іонів та барвника відповідно $(1,2-3,6) \cdot 10^{-2}$ та $(0,8-1,6) \cdot 10^{-4}$ моль/л, при таких умовах визначенню бісмуту не заважають лужні, лужно-земельні елементи, Zn, Mn(II), Al, Ni, Co(II), Fe(II), Cr(III), Cu(II), Cd та інші.

Структурна формула барвника така



Розчини барвника стійкі не менше одного місяця і володіють інтенсивним забарвленням.

Рівновага екстракції ІА бісмуту досягається за 30-40 секунд і забарвлені екстракти стійкі не менше 24 годин. Світлопоглинання екстрактів підчиняється закону Бера до 12,0 мкг/мл бісмуту.

Нижче наведені приклади та експериментальні дані (див. табл. 1-4), які показують суттєвість концентрації іонів водню, броміду, барвника та диметилформаміду. Дослідження проводили таким чином.

У градуйовані пробірки з притертими пробками вносять 20,3 мкг бісмуту, додають 0,1-1,0 мл 0,2 моль/л розчину KBr, 0,1-1,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину ДБДК, 0,1-1,0 мл диметилформаміду і створюють кислотність 0,5-5,0 моль/л по H_2SO_4 в кінцевому об'ємі 5 мл, додають 5 мл суміші (4:1) толуолу з циклогексаном, екстрагують протягом 30 секунд. Органічну фазу відділяють, центрифугують і вимірюють оптичну густину екстрактів у кюветах з товщиною шару 0,1 см при $\lambda_{\max} = 560$ нм. Відносно екстрактів контрольного досліду (без бісмуту) з оптичної густини визначають молярний коефіцієнт світлопоглинання ІА бісмуту (ϵ) - чутливість.

Дані, приведені в табл. 1-4 свідчать, що чутливість визначення бісмуту згідно з даним способом, максимальна при концентрації H_2SO_4 , бромиду калію, барвника ДБДК та ДМФА 0,5-4,5, $(1,2-3,6) \cdot 10^{-2}$, $(0,8-1,6) \cdot 10^{-4}$ моль/л та 8-16% (об.) відповідно.

Кращі результати отримано при використанні суміші (4:1) толуолу з циклогексаном. Висока стійкість ІА бісмуту дозволяє проводити концентрування, що ще більше підвищує чутливість його визначення.

Порівняльна оцінка чутливості відомих та запропонованого способу визначення бісмуту наведе-

ні в табл. 5. За чутливістю визначення запропонований спосіб значно переважає всі відомі реактиви на бісмут (див. табл. 5). Крім цього, метод досить вибірковий та експресний. Визначенню бісмуту заважають тільки Hg, Pd, Sn. Таким чином, висока чутливість та вибірковість методу дає можливість використовувати його для визначення мікрокількостей бісмуту в різноманітних об'єктах (сплави, високочисті речовини, напівпровідникові матеріали).

Приклад

Визначення бісмуту в напівпровідниковій плівці $Rb_3Bi_2Vg_9$

Наважку плівки розчиняють в 5-10 мл 9 н H_2SO_4 , переносять в мірну колбу на 100 мл і доводять до мілки дистильованою водою. Аликвотну частину досліджуваного розчину переносять в градуйовані пробірки з притертими пробками, додають 0,9 мл 0,2 моль/л KBr, 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л ДБДК, 0,5 мл ДМФА, 1,5 мл 9 моль/л H_2SO_4 , доводять об'єм розчину до 5 мл дистильованою водою, приливають 5 мл суміші (4:1) толуолу з циклогексаном. Екстракти відділяють, центрифугують і вимірюють значення оптичної густини в кюветах з $l = 0,1$ см при $\lambda_{\text{эф}} = 560$ нм. Кількість бісмуту визначають за калібрувальним графіком, побудованим аналогічно.

Відносно стандартне відхилення (Sr) рівне 0,029 ($n=5$, $P=0,95$).

Запропонований спосіб екстракційно-фотометричного визначення бісмуту забезпечує чутливість, вибірковість та точність аналізу.

Винахід може бути використаний для аналізу матеріалів з низьким вмістом бісмуту в заводських та науково-дослідних лабораторіях.

Джерела інформації

1 Коренман И. М., Шеянова Ф. Р. - Тр. по химии и хим. технологии - Горький - 1966 - Т. 15, № 1 - С. 184.

2 Шестидесятная Н. Л., Киш П. П., Мережнич А. В. Журн. аналит. химии - 1970 - Т. 25, № 8 - С. 1547-1551.

3 Патент 18922 А, UA, G01N31/22. Спосіб екстракційно-фотометричного визначення бісмуту / Я. Р. Базель, О. Г. Воронич, І. І. Зиможря, Я. І. Студеняк (Україна) № 93007396. Заявлено 09.11.1993. Опубл. 25.12.1997. Бюл. № 6.

Таблиця 1

Вплив кислотності середовища на чутливість визначення бісмуту

Моль/л H_2SO_4	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
$\epsilon \cdot 10^{-5}$	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	0,85

Таблиця 2

Вплив концентрації бромід-іонів на чутливість визначення бісмуту

Моль/л $KBr \cdot 10^{-2}$	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
$\epsilon \cdot 10^{-5}$	0	0,55	1,10	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15

Таблиця 3

Вплив концентрації барвника ДЕДІК на чутливість визначення бісмуту

Моль/л ДЕДІК·10 ⁴	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6
$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	0	0,36	0,65	0,95	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15

Таблиця 4

Вплив концентрації ДМФА на чутливість визначення бісмуту

ДМФА, %(об.)	0	4	8	12	16	20
$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	0,25	0,85	1,15	1,15	1,15	0,80

Таблиця 5

Показник	Аналоги		Прототип	Запропонований спосіб
	1	2	3	
Молярний коефіцієнт світлопоглинання (ε)	$2,3 \cdot 10^4$	$4,3 \cdot 10^4$	$8,3 \cdot 10^4$	$1,15 \cdot 10^5$
$\lambda_{\text{макс}}$, нм	650	560	553	560
Границя виявлення, мкг/мл ($A=0,01$, $l=1$ см)	0,09	0,05	0,025	0,018

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2002 р. Формат 60х84 1/8
Обсяг _____ обл.-вид арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180
(044) 268-25-22