

Аналітична хімія

УДК 543.552:546.63:667.281

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Sc(III) В ОБ'ЄКТАХ ЗА ДОПОМОГОЮ ДЕЯКИХ АЗОБАРВНИКІВ

С. Писаревська, Л. Дубенська, І. Воськало

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

Описано можливість вольтамперометричного визначення Sc(III) з еріохромом червоним В, еріохромом чорним Т, кальконом, кальцесом і еріохромом синім SE. Запропоновано нові методики вольтамперометричного визначення скандію з використанням еріохрому червоного В, кальцесу і еріохрому синього SE. В оптимальних умовах досліджено вплив сторонніх речовин на взаємодію Sc(III) з азобарвниками. Розроблені методики застосовано в аналізі сплаву системи Sc–Mn–Al і шихти кристалофору Gd–Sc–Ga–O на вміст іонів Sc(III).

Ключові слова: вольтамперометрія, азобарвники, скандій, комплексна сполука, сплав.

Скандій та його сполуки широко застосовують у мікроелектроніці, ракетобудуванні й деяких найновіших галузях техніки. Цінні властивості, з яких треба виокремити високу температурну стійкість, підвищену міцність, корозійну та радіаційну стійкість, характерні для сплавів скандію з алюмінієм, магнієм, титаном та іншими металами [1]. З огляду на особливості синтезів є потреба контролювати вміст Sc(III) в одержаних сплавах. Найчастіше для визначення Sc(III) використовують фотометричні методи, які є простими у виконанні й не потребують дорогого обладнання. Однак жодному серед запропонованих реагентів не властива необхідна вибірковість на фоні супутніх елементів. Фізичні методи, які стрімко розвиваються останніми десятиріччями, є досить дорогими.

Електрохімічні методи мало застосовують для визначення Sc(III). Це зумовлено його складною електрохімічною поведінкою на робочому електроді на фоні індиферентних електролітів. Катодний процес за участю іонів Sc(III), зумовлений відновленням іонів Гідрогену з аквакомплексу скандію [2, 3]. Відомі методики вольтамперометричного (ВА) визначення Sc(III), які ґрунтуються на утворенні комплексних сполук (КС) з різними органічними реагентами. У разі накладення напруги відбувається відновлення електроактивного ліганду з КС [1, 4, 5]. Тому дослідження електрохімічної поведінки йонів Sc(III) за наявності електроактивних реагентів, таких як азобарвники, є перспективним і актуальним завданням.

Вольтамперометричні дослідження виконували на цифровій вольтамперометричній установці в поєднанні з персональним комп'ютером [6]. Використовували трьохелектродну електролітичну комірку, яка складається з робочого ртутного краплинного електрода (р.к.е.), насиченого каломелевого електрода (н.к.е.) 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 NH_4Cl без накладання напруги поляризації. Розчинений кисень з електролітичної комірки усували очищеним аргоном протягом 10–15 хв.

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

Вихідний стандартний розчин Sc(III) (10^{-2} М) отримували розчиненням точної наважки металу, яка містить 0,999 мас. частки основної речовини в концентрованій HCl (х.ч.). Стандартизували розчин металу комплексонометричним титруванням за наявності ксиленолового оранжевого, як індикатора [1].

Вихідні стандартні розчини барвників (10^{-3} М) готували з реактивів кваліфікації ч.д.а. розчиненням точних наважок у водно-спиртових розчинах. Вміст спирту становив 10 (КЛК, КЛС), 25 (ЕССЕ), 40 (ЕЧВ) та 50 % (ЕЧТ).

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

Іони Sc(III) утворюють з еріохромом червоним В (ЕЧВ), еріохромом чорним Т (ЕЧТ), кальконом (КЛК), кальцесом (КЛС) і еріохромом синім SE (ЕССЕ) комплексні сполуки [7, 8]. Усі утворені КС є електроактивними, і в разі накладення напруги відбувається відновлення ліганду з КС на р.к.е., що супроводжується виникненням додаткового піка P' (рис. 1). Струм піка P' є пропорційним до концентрації йонів Sc(III) у розчині. Це дає змогу використовувати піки відновлення КС для ВА визначення йонів Sc(III) . Умови ВА визначення йонів Sc(III) з використанням ЕЧВ, ЕЧТ, КЛК, КЛС і ЕССЕ є такими: $V = 0,5$ В/с; $E_{\text{п}} = -0,1$ В, $E_{\text{к}} = -1,2$ В; $\text{pH}_{\text{опт}}$ наведено у табл. 1.

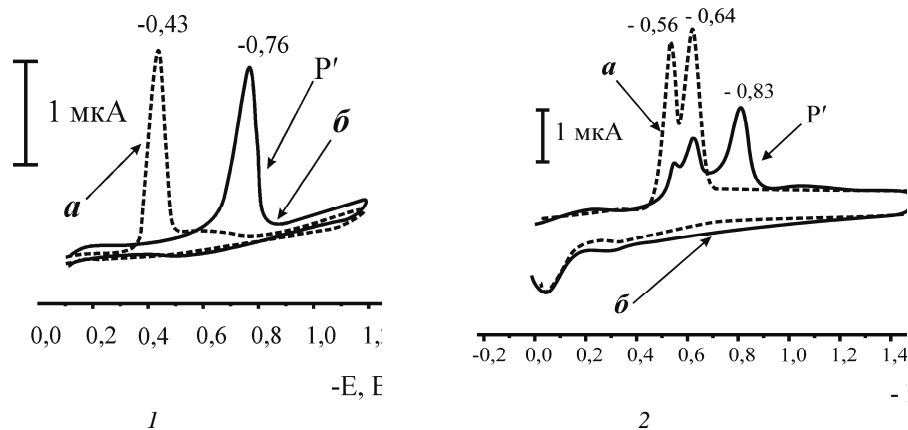


Рис. 1. Вольтаперограми $4 \cdot 10^{-5}$ М ЕССЕ (1), ЕЧВ (2) без (а) та за наявності (б) $4 \cdot 10^{-5}$ М Sc(III) ; $V = 0,5$ В/с, $\text{pH}_{\text{опт}}$

Метрологічні характеристики ВА визначення Sc(III) з використанням досліджених азобарвників за піком P' наведено у табл. 2. Правильність та відтворюваність ВА визначення Sc(III) з використанням азореагентів перевірено методом “уведено–знайдено” у модельних розчинах (табл. 3). Одержані дані добре корелюють з уведеною кількістю Sc(III) у межах похибки ВА методу.

Таблиця 1
 Вибір рН для ВА дослідження КС Sc(III) з азобарвниками

| Реагент | Межі рН реєстрації піка Р' | Оптимальне значення рН для вимірювання І _{р'} |
|---------|----------------------------|--|
| ЕЧВ | 5,5–9,5 | 8,0–8,6 |
| ЕЧТ | 2,3–9,4 | 5,5–6,5 |
| КЛК | 3,5–8,0 | 3,5 та 5,6 |
| КЛС | 3,5–11,8 | 4,8 та 8,2–9,0 |
| ЕССЕ | 4,1–9,8 | 6,4–7,0 та 8,2–9,2 |

Таблиця 2
 Метрологічні характеристики ВА визначення Sc(III) у модельних розчинах, C_{азоб}=4·10⁻⁵ М

| Реагент | ЕЧВ | ЕЧТ | КЛК | | КЛС | | ЕССЕ |
|----------------------|--|--|--|--|--|--|--|
| рН | 8,5 | 5,0 | 3,7 | 5,6* | 4,8 | 8,8 | 6,4 |
| Межі лінійності, М | 8,0·10 ⁻⁷ – 2,0·10 ⁻⁵ | 1,0·10 ⁻⁶ – 2,0·10 ⁻⁵ | 2,0·10 ⁻⁶ – 4,0·10 ⁻⁵ | 2,0·10 ⁻⁶ – 1,0·10 ⁻⁵ | 6,0·10 ⁻⁷ – 1,0·10 ⁻⁵ | 1,0·10 ⁻⁶ – 2,0·10 ⁻⁵ | 1,0·10 ⁻⁷ – 1,0·10 ⁻⁵ |
| b | 0,8·10 ⁵ | 0,74·10 ⁵ | 0,21·10 ⁵ | 0,22·10 ⁵ | 1,16·10 ⁵ | 0,23·10 ⁵ | 1,30·10 ⁵ |
| S _b | 0,1·10 ⁵ | 0,06·10 ⁵ | 0,02·10 ⁵ | 0,18·10 ⁵ | 0,07·10 ⁵ | 0,01·10 ⁵ | 0,05·10 ⁵ |
| a | 0,08 | -0,01 | 0,82 | -0,15 | 0,36 | 0,08 | 0,011 |
| S _a | 0,05 | 0,17 | 0,05 | 0,87 | 0,04 | 0,03 | 0,005 |
| S ₀ | 0,031 | 0,02 | 0,02 | 0,05 | 0,019 | 0,012 | 0,03 |
| r | 0,9959 | 0,9989 | 0,9979 | 0,9930 | 0,9989 | 0,9997 | 0,9957 |
| C _n , М** | 1,6·10 ⁻⁶ | 1,1·10 ⁻⁶ | 3,8·10 ⁻⁶ | 3,4·10 ⁻⁶ | 6,9·10 ⁻⁷ | 2,2·10 ⁻⁶ | 2,7·10 ⁻⁷ |

* Вимірювали різницю між струмом піка відновлення КС та піка відновлення незв'язаного ліганду.

** Нижня межа визначення C_n розрахована за [9].

Таблиця 3
 Результати ВА визначення Sc(III) у модельних розчинах (метод “уведено–знайдено”),
 C_{ЕЧТ} = 8·10⁻⁵ М, C_{КЛС} = 4·10⁻⁵ М, (n = 3, P = 0,95)

| Уведено C _{Sc(III)} ×10 ⁶ , М | Знайдено ($\bar{C}_{Sc(III)} \pm \epsilon_{\alpha}$)×10 ⁶ , М | Знайдено, % до введеного | S _r , % |
|---|---|-----------------------------|--------------------|
| ЕЧТ | | | |
| 3,00 | 3,02±0,04 | 100,7 | 0,5 |
| 12,00 | 12,07±0,10 | 100,6 | 0,3 |
| КЛС | | | |
| 4,00 | 4,19±0,19 | 104,8 | 2,8 |
| 10,00 | 10,0±0,2 | 100,0 | 1,3 |

У вибраних умовах полярографування досліджено вплив деяких сторонніх речовин на ВА визначення Sc(III) за наявності азобарвників (див. табл. 4). Молярні співвідношення вибрані за умови, що форма піка відновлення КС Р' не спотворюється, а відносна похибка визначення не перевищує 5 %.

Відомо, що Sc(III) утворює КС з тартрат-іоном та SSK [1]. Комплексні сполуки Sc(III) з цими лігандами є неелектроактивними, про що свідчить ідентичність вольтамперограм Sc(III) на фоні буферного розчину без і за наявності калій тартрату чи SSK. Зростання струму відновлення КС Sc(III)–азобарвник за їхньої наявності пояснюємо утворенням різнолігандних КС Sc(III)–азобарвник–ліганд, де ліганд – калій тартрат чи SSK.

Таблиця 4

Допустимі кратні вмісти деяких речовин для ВА визначення Sc(III),
 $C_{Sc(III)} = 8 \cdot 10^{-6}$ М; $C_{ЕЧТ} = 4 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{ЕЧВ} = C_{КЛС} = 1 \cdot 10^{-4}$ М

| Стороння речовина | ЕЧВ | ЕЧТ | КЛС | |
|---|-------|-------|--------|------------|
| | | | pH 4,8 | pH 8,2–9,0 |
| Ca(II) | 1:10 | 1:100 | 1:100 | 1:10 |
| Mg(II) | 1:10 | 1:100 | 1:100 | 1:10 |
| Mn(II) | 1:2 | 1:1 | 1:100 | 1:1 |
| Zn(II) | 1:1 | –* | 1:30 | – |
| Co(II), Fe(III), Ga(III) | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 |
| Ni(II) | 1:1 | 1:10 | 1:1 | 1:1 |
| Cu(II) | 1:10 | 1:1 | 1:1 | 1:5 |
| Gd(III) | 1:1 | – | 1:100 | 1:1 |
| Sm(III) | 1:1 | 1:50 | 1:5 | 1:1 |
| Al(III) | 1:1 | 1:1 | 1:3 | 1:1 |
| In(III) | 1:1 | 1:1 | 1:10 | 1:2 |
| F ⁻ | 1:20 | 1:1 | 1:20 | 1:10 |
| I ⁻ | 1:10 | – | 1:5 | – |
| SCN ⁻ | 1:5 | 1:10 | 1:10 | – |
| PO ₄ ³⁻ | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 |
| SO ₄ ²⁻ | 1:250 | 1:100 | 1:250 | 1:100 |
| C ₂ O ₄ ²⁻ | 1:3 | – | 1:80 | – |
| тарtrat | 1:1** | – | 1:100 | – |
| цитрат | 1:10 | – | 1:5 | – |
| сульфосаліцилова кислота | 1:1** | 1:1 | 1:50 | 1:1** |

* Вплив зазначених речовин не досліджували.

** За наявності сульфосаліцилової кислоти (SSK) і тарtrat-іона вже в разі співвідношення Sc(III):стороння речовина = 1:1 спостерігали зростання струму піка відновлення КС Sc(III) з ЕЧВ. За співвідношення Sc(III):SSK у межах від 1:5 до 1:500 струм КС зростає максимально і був постійним. За наявності тарtrat-іона постійне значення струму піка КС спостерігали в межах співвідношень Sc(III):тарtrat від 1:50 до 1:2 000. Подібним є вплив SSK на значення струму відновлення КС Sc(III) з КЛС. Максимальне зростання струму піка КС простежували у межах співвідношень Sc(III):SSK від 1:250 до 1:1 000.

Метрологічні характеристики ВА визначення Sc(III) за значного надлишку SSK з використанням ЕЧВ та КЛС наведено у табл. 5.

Таблиця 5

Метрологічні характеристики ВА визначення Sc(III) за наявності сульфосаліцилової кислоти,
 $C_{азоб} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{SSK} = 3 \cdot 10^{-3}$ М

| Реагент | ЕЧВ | КЛС |
|--------------------|---|---|
| pH | 8,3 | 8,4 |
| Межі лінійності, М | $2,0 \cdot 10^{-7} - 1,0 \cdot 10^{-5}$ | $4,0 \cdot 10^{-7} - 2,0 \cdot 10^{-5}$ |
| b | $1,608 \cdot 10^5$ | $0,96 \cdot 10^5$ |
| S_b | $0,017 \cdot 10^5$ | $0,03 \cdot 10^5$ |
| a | 0,92 | 0,38 |
| S_a | 0,01 | 0,03 |
| S_0 | 0,013 | 0,014 |
| r | 0,9998 | 0,9998 |
| C_H , М | $3,2 \cdot 10^{-7}$ | $5,2 \cdot 10^{-7}$ |

* Нижня межа визначення C_H розрахована за [9].

Серед запропонованих у праці азобарвників для ВА визначення Sc(III) ліпші характеристики дає методика із застосуванням КЛС у слабко кислому середовищі. Перевагами цієї методики є вища чутливість і найбільший фактор селективності.

Запропоновані методики застосовані в аналізі сплаву $Sc_{17}Mn_{30}Al_{53}$. Ліпшу селективність щодо Mn(II) і Al(III) має взаємодія Sc(III) з ЕЧВ та КЛС (при pH 4,8). Однак кратні співвідношення Mn(II) і Al(III), які не впливають на визначення Sc(III) у разі використання ЕЧВ і Al(III) у разі використання КЛС, є невеликими. Тому для отримання надійних результатів необхідно відокремлювати Sc(III) чи використовувати маскувальні реагенти для усунення впливу Mn(II) і Al(III).

Для відокремлення Sc(III) ми застосували екстрагування тіоціанатного комплексу Sc(III) мезитил оксидом [1]. Проте позитивного результату не отримали. Спостерігали частковий перехід екстрагенту (мезитил оксиду) у реекстракт. За наявності мезитил оксиду значно зменшується струм піка відновлення вільного азобарвника і КС (рис. 2). Для усунення впливу мезитил оксиду, застосовують його видалення шляхом випарювання розчину до сухого залишку, однак це суттєво впливає на тривалість аналізу. Тому в цьому разі використання екстракції мезитил оксидом для відокремлення Sc(III) є недоцільним.

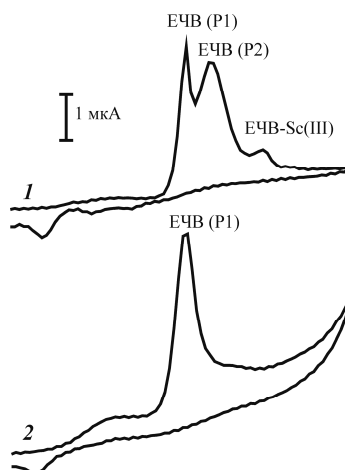


Рис. 2. Вольтамперограми ЕЧВ-Sc(III) без екстрагування (1) та після екстрагування мезитил оксидом (2), $C_{\text{ЕЧВ}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{Sc(III)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, pH 8,3

Відомо, що ефективним і простим способом усунення впливу сторонніх іонів без їхнього відокремлення є маскування за допомогою аніонів органічних чи неорганічних кислот. Оскільки порівняно великі кількості фторид-іона не заважають ВА визначенню Sc(III) з КЛС, то використовували F^- для зв'язування йонів Al(III) у фторидний комплекс. З'ясовано, що за наявності 20-кратного надлишку F^- визначення Sc(III) з КЛС є можливим у разі співвідношення Sc(III):Al(III)=1:20 (табл. 6). Вміст Sc(III) у сплаві визначали способом градуйованого графіка.

Маскування Al(III) фторид-іоном є неефективним у разі визначення Sc(III) з ЕЧВ. Тому сплав $Sc_{17}Mn_{30}Al_{53}$ з використанням ЕЧВ аналізували за наявності SSK як маскувального реагенту. Попередньо перевірили правильність ВА визначення Sc(III) у модельних розчинах методом "уведено-знайдено" (див. табл. 6) і отримали добрі результати. Вміст Sc(III) у сплаві $Sc_{17}Mn_{30}Al_{53}$ з ЕЧВ визначали способом градуйованого графіка, отриманого за наявності $3 \cdot 10^{-3}$ М SSK (див. табл. 5).

Таблиця 6

Визначення Sc(III) у модельних розчинах з маскуванням сульфосаліциловою кислотою
($C_{\text{ЕЧВ}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{SSK}} = 3 \cdot 10^{-3}$ М, рН 8,3);
та фторид-іоном ($C_{\text{КЛС}} = C_{\text{F}^-} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, рН 4,8) ($n = 3$, $P = 0,95$)

| Уведено $C_{\text{Sc(III)}} \times 10^6$, М | Знайдено ($\bar{C}_{\text{Sc(III)}} \pm \varepsilon_{\alpha}$) $\times 10^6$, М | Знайдено, % до введеного | S_r , % |
|--|---|-----------------------------|-----------|
| Модельний розчин I* | | | |
| 8,0 | 7,7 \pm 0,7 | 96,2 | 3,6 |
| 16,0 | 15,9 \pm 0,4 | 99,4 | 1,0 |
| Модельний розчин II** | | | |
| 5,0 | 5,0 \pm 0,2 | 100,6 | 1,7 |
| 8,0 | 7,9 \pm 0,5 | 98,8 | 2,5 |
| 16,0 | 16,00 \pm 0,11 | 100,0 | 1,9 |

* Модельний розчин I: $C_{\text{Sc(III)}}:C_{\text{Al(III)}}:C_{\text{Mn(II)}} = 1:3:2$.

** Модельний розчин II: $C_{\text{Sc(III)}}:C_{\text{Al(III)}} = 1:20$.

Методика вольтамперометричного визначення Sc(III) у сплаві Sc₁₇Mn₃₀Al₅₃ з використанням КЛС. Наважку сплаву масою ~0,05 г розчиняють у 10 мл “царської води”, нагріваючи на піщаній бані. Випарюють розчин до початку випадання солей і розчиняють отриманий залишок у 0,5 М НСІ. Переносять отриманий розчин у мірну колбу місткістю 50,0 мл, доливають розчин 0,5 М НСІ до позначки і перемішують.

У мірну колбу місткістю 25,0 мл послідовно вносять 3,0 мл 2,5 М розчину NaOH, 5,0 мл 5,0 М розчину CH₃COOH для отримання рН 4,8 за рН-метром, додають 2,5 мл 1,0·10⁻³ М розчину КЛС.

Аліквотну частину досліджуваного розчину змішують з 2,5 мл 1,0·10⁻³ М розчину NaF і кількісно переносять у колбу з розчином барвника. Концентрація Sc(III) у кінцевому розчині для полярографування не повинна перевищувати 0,09 мг/л. Доливають у колбу до позначки двічі перегнану воду і розчин перемішують. Отриманий розчин переносять в електродлізер, видаляють розчинений кисень і полярографують. Вміст скандію визначають способом градуйованого графіка.

Методика вольтамперометричного визначення Sc(III) у сплаві Sc₁₇Mn₃₀Al₅₃ з використанням ЕЧВ. У мірну колбу місткістю 25,0 мл послідовно вносять 0,6 мл 2,5 М розчину аміаку, 3,0 мл 2,5 М розчину NH₄Cl для отримання рН за рН-метром у межах оптимального значення – 8,0–8,6, додають 2,5 мл 1,0·10⁻³ М розчину ЕЧВ.

Аліквотну частину досліджуваного розчину змішують з 0,75 мл 0,1 М розчину SSK і кількісно переносять у колбу з розчином барвника. Концентрація Sc(III) у кінцевому розчині для полярографування не повинна перевищувати 0,045 мг/л. Доливають у колбу до позначки двічі перегнану воду і розчин перемішують. Отриманий розчин переносять в електродлізер, видаляють розчинений кисень і полярографують. Вміст скандію визначають способом градуйованого графіка (див. табл. 5).

Результати визначення вмісту Sc(III) у сплаві Sc₁₇Mn₃₀Al₅₃ з використанням КЛС і ЕЧВ наведено ($m_{\text{зразка}} = 0,0528$ г, $n = 3$, $P = 0,95$). Паралельно вміст скандію визначали спектрофотометрично (СФ) з використанням арсеназо III [1], додатково вводячи фторид-іон для усунення впливу Al(III). Концентрацію скандію знаходили за градуйованим графіком: $a = -0,04$, $b = 1,2 \cdot 10^4$, $r = 0,9958$.

Орієнтовний вміст ω , %: 20

Знайдено $\bar{\omega} \pm \varepsilon_{\alpha}$, %:

- спектрофотометрично за [1] – 22,5 \pm 1,6 ($S_r = 2,8$ %)

- вольтамперометрично – 22,3 \pm 1,1 з ЕЧВ ($S_r = 1,8$ %)

23 \pm 2 з КЛС ($S_r = 3,5$ %)

Тестом Стьюдента порівняли середні значення результатів аналізу, отриманих ВА та СФ методами. Обчислені значення $t_{\text{експ}} = 0,5$ для ЕЧВ і $0,3$ для КЛС є меншими від коефіцієнта Стьюдента $t_{\text{крит}}(0,99; f = 3+3-2) = 4,6$. Результати добре узгоджуються між собою, різниця між середніми значеннями результатів аналізу не є значущою.

Перспективними є реагенти, які дають змогу проводити багатоелементний аналіз. До таких належать досліджені нами азобарвники кальцес і еріохром синій SE. З'ясовано, що відновлення КС Sc(III) і Ga(III) з КЛС чи ЕССЕ відбувається за різних значень потенціалу (рис. 3). Достатня різниця між потенціалами у піках відновлення КС дає змогу використовувати КЛС і ЕССЕ для визначення Sc(III) за наявності Ga(III) з однієї проби без відокремлення і маскування. ВА визначення Sc(III) з КЛС і ЕССЕ має добру селективність щодо важких РЗМ(III). Тому проаналізували шихту кристалофору Gd–Sc–Ga–O на вміст Sc(III).

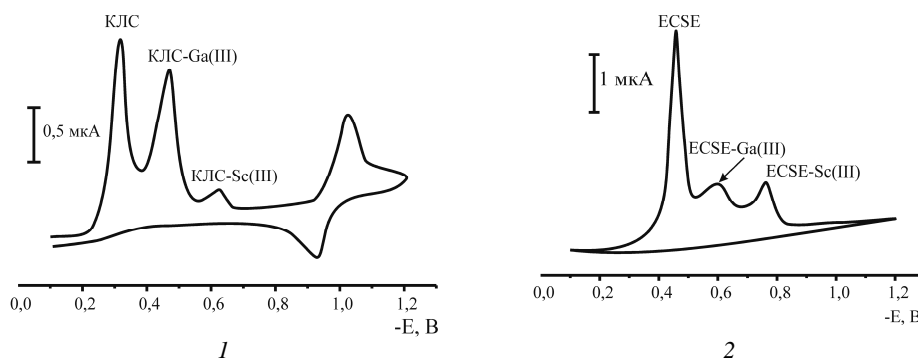


Рис. 3. Вольтамперограми модельного розчину КЛС–Sc(III)–Ga(III) (1) та ЕССЕ–Sc(III)–Ga(III) (2), $C_{\text{КЛС}} = C_{\text{ЕССЕ}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{Sc(III)}} = C_{\text{Ga(III)}} = 8 \cdot 10^{-6}$ М, $\text{pH}_{\text{онт}}$

Методика вольтамперометричного визначення Sc(III) у шихті кристалофору Gd–Sc–Ga–O. Наважку шихти масою $\sim 0,4$ г розчиняють у 10 мл “царської води”, нагріваючи на піщаній бані. Випарюють розчин до початку випадання солей і розчиняють отриманий залишок у $0,5$ М HCl. Переносять отриманий розчин у мірну колбу місткістю 50,0 мл, доливають розчин $0,5$ М HCl до позначки і перемішують.

У мірну колбу місткістю 25,0 мл послідовно вносять 3,0 мл $2,5$ М розчину NaOH, 5,0 мл $5,0$ М розчину CH_3COOH для отримання pH 4,8 за pH-метром, додають 2,5 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ М розчину КЛС і аліквотну частину досліджуваного розчину. Концентрація Sc(III) у кінцевому розчині для полярографування не повинна перевищувати $0,09$ мг/л. Доливають у колбу до позначки двічі перегнану воду і розчин перемішують. Отриманий розчин переносять в електролізер, видаляють розчинений кисень і полярографують. Вміст скандію визначають способом градуйованого графіка.

Методика ВА визначення скандію у шихті кристалофору Gd–Sc–Ga–O з використанням ЕССЕ за оптимальних умов є аналогічною до описаної методики з використанням КЛС. Вміст скандію визначали за градувальним графіком. Результати визначення вмісту Sc(III) у шихті кристалофору Gd–Sc–Ga–O ($m_{\text{зразка}} = 0,3615$ г, $n = 3$, $P = 0,95$) такі:

Орієнтовний вміст ω %: 11

Знайдено $\bar{\omega} \pm \epsilon_{\omega}$ %: $10,7 \pm 1,5$ з КЛС ($S_r = 5,6$ %)

$11,0 \pm 0,2$ з ЕССЕ ($S_r = 0,6$ %)

Отримані результати визначення вмісту скандію у шихті кристалофору з використанням КЛС і ЕССЕ добре узгоджуються між собою: обчислене значення $t_{\text{експ}} = 0,9$ є меншим, ніж $t_{\text{крит}} = 4,6$.

Отже, запропоновано нові методики ВА визначення Sc(III) у сплаві системи Sc–Mn–Al і шихті кристалофору Gd–Sc–Ga–O. Методики достатньо чутливі. Ліпші характеристики властиві визначенню скандію з використанням КЛС (при рН 4,8) і ЕССЕ. Визначення Sc(III) з цими реагентами є можливим із $C_n = n \cdot 10^{-7}$ М. Використання КЛС дає змогу визначати Sc(III) за наявності значних надлишків іонів металів, близьких за властивостями, зокрема, Gd(III), Mn(II), Zn(II), окремих аніонів (SO_4^{2-} , F⁻). Особливості відновлення потрійних систем Sc(III)–КЛС–сульфосаліцилова кислота сприяють підвищенню чутливості визначення Sc(III), тоді як Sc(III)–КЛС–F⁻ – селективності щодо Al(III). Застосування КЛС і ЕССЕ дає змогу одночасно визначати Sc(III) і Ga(III) [10] з однієї проби без відокремлення і маскуванню.

1. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. М.: Эдиториал УРСС, 2001.
2. Городецкий И.С. Осциллографическая полярография ионов скандия // Электрохимия. 1965. Т. 1. С. 773.
3. Городецкий И.С., Переверзев А.А. Осциллографическая полярография ионов скандия на твердых электродах // Электрохимия. 1966. Т. 2. С. 857.
4. Wang C., Fu X. Polarographic and voltammetric study of the Sc(III)-acid chrome blue K complex and determination of trace scandium // Anal. Letters. 1993. Vol. 26. С. 2203.
5. Zhang J., Li J.-N., Deng P.-H. Adsorption voltammetry of the scandium-alizarin red S complex onto a carbon paste electrode // Talanta. 2001. Vol. 54. P. 561.
6. Karbovnyck I., Dubenska L., Poperechna N. Computer-based polarograph // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2002. Вип. 41. С. 125.
7. Дубенська Л., Писаревська С., Левицька Г. Вольтамперометричне відновлення комплексних сполук Sc(III) з еріохромом червоним В // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2006. Вип. 47. С. 94.
8. Писаревська С., Дубенська Л., Шайнога Н. Взаємодія кальцесу з іонами Sc(III) // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2009. Вип. 50. С. 155.
9. Doerffel K. Statistik in der analytischen Chemie. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig, 1990.
10. Пат. 65331 Україна, МПК G01N27/48 Спосіб вольтамперометричного визначення галію(III) у сплавах систем Sm–Ga, Zn–Ga та кристалофорі Gd₃Sc₂Ga₃O або у грунтах Писаревська С.В., Дубенська Л.О., Левицька Г.Д., Боровик М. А.; заявник і власник Львівський національний університет імені Івана Франка. – № у 201100119; заявл. 4.01.2011, опубл. 12.12.2011, Бюл. № 23.

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF Sc(III) IN OBJECTS USING SOME AZO DYES

S. Pysarevska, L. Dubenska, I. Vos'kalo

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

It has been shown the possibility of voltammetric determination of Sc(III) utilizing eriochrome red B, eriochrome black T, calcon, calces, eriochrome blue SE. New voltammetric methods of scandium determination using eriochrome red B, calces and eriochrome blue SE have been proposed. The effect of different compounds on interaction of Sc(III) with azo dyes has been studied at optimal conditions. Elaborated methods have been utilized for determination of Sc(III) in Sc–Mn–Al alloy and Gd–Sc–Ga–O crystallophore charge.

Key words: voltammetry, azo dyes, scandium, complex compound, alloy.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Sc(III) В ОБЪЕКТАХ С ПОМОЩЬЮ НЕКОТОРЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

С. Писаревская, Л. Дубенская, И. Воськало

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

Показано возможность вольтамперометрического определения скандия с помощью эриохрома красного В, эриохрома чёрного Т, калькона, кальцеса, эриохрома синего SE. Предложено новые методики вольтамперометрического определения скандия с помощью эриохрома красного В, кальцеса и эриохрома синего SE. В оптимальных условиях исследовано влияние различных веществ на взаимодействие Sc(III) с азокрасителями. Методики использовано в анализе сплава системы Sc–Mn–Al и шихте кристаллофора Gd–Sc–Ga–O на содержание ионов Sc(III).

Ключевые слова: вольтамперометрия, азокрасители, скандий, комплексное соединение, сплав.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011