

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКСИД-ИОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БРОМТИМОЛОВОГО СИНЕГО

О.В. Гайдук

Научно-технический комплекс "Институт монокристаллов" НАН Украины
61001, г. Харьков, просп. Ленина, 60
gayduk@isc.kharkov.com

Поступила в редакцию 27 ноября 2012 г.,
после исправлений – 6 февраля 2013 г.

Впервые предложено использовать двухцветный кислотно-основный индикатор в качестве реагента для спектрофотометрического определения гидроксид-ионов. Проведены исследования по определению OH^- -ионов в водных растворах с помощью бромтимолового синего. Разработана спектрофотометрическая методика определения примесей основного характера в иодиде цезия, основанная на растворении навески образца в растворе бромтимолового синего с последующим измерением светопоглощения раствора при 620 нм.

Ключевые слова: гидроксид-ионы, иодид цезия, спектрофотометрия, бромтимоловый синий.

Гайдук Ольга Васильевна – научный сотрудник НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины.

Область научных интересов: спектрофотометрические и кинетические методы аналитического контроля функциональных материалов и объектов окружающей среды.

Автор 92 печатных работ.

Известно, что свойства монокристаллов иодида цезия существенно зависят от примесного состава. Присутствие даже незначительных концентраций кислородсодержащих анионов (OH^- , CO_3^{2-}) приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик всех щелочно-галогидных кристаллов [1-3]. Отсюда возникает необходимость контроля содержания анионных примесей щелочного характера в кристалле. Применяемые для этой цели химические методы анализа основаны на определении щелочности водных растворов иодистого цезия. В данной работе проведены исследования по спектрофотометрическому определению ионов OH^- в растворах иодида цезия, которые позволяют оценить уровень содержания основных примесей в кристаллах CsI.

Для фотометрического определения примесей основного характера в иодиде цезия подходят индикаторы, переход окраски которых лежит в области $\text{pH} = 5.5-7.5$. Ранее для этой цели использовали только одноцветные кислотно-основные индикаторы, например, *p*-нитрофенол [4]. Мы предложили применить для этой цели двухцветный индикатор – бромтимоловый синий (3,3'-дибромтимолсульфоталеин), который, в отличие от бромксиленолового синего или бромфенолового красного, имеющих переход окраски в той же области pH , хорошо растворяется в воде.

Измерения pH наиболее правильны в непосредственной близости к показателю индикатора pK_{ind} . В этой области небольшая вариация pH вызывает значительное изменение окраски вследствие силь-

ного смещения равновесия реакции диссоциации. Поэтому лучше использовать индикаторы с узким интервалом pH перехода окраски [5]. В этом смысле бромтимоловый синий (БТС) предпочтительнее *p*-нитрофенола. Преимуществом БТС является и то, что испытуемый и контрольный ($\text{pH} = 4.6-4.7$) растворы поглощают в разных областях спектра (рис. 1). Известно, что на изменение окраски индикатора оказывает влияние его концентрация: чем выше концентрация индикатора, тем изменение окраски менее резко. Особенно значительно это влияние на переход окраски одноцветных индикаторов [5]. Для определения OH^- -ионов авторы [4] использовали $3.5 \cdot 10^{-3}$ М раствор *p*-нитрофенола с областью перехода при $\text{pH} = 5.6-5.7$. При этом и

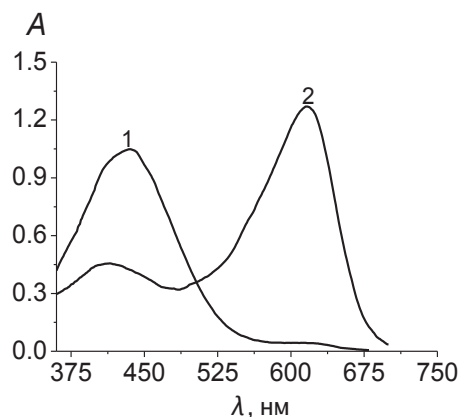


Рис. 1. Спектры поглощения бромтимолового синего при $\text{pH} = 4.5$ (1) и 7.5 (2), $C(\text{БТС}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $l = 1$ см

Таблица 1

Сравнительная характеристика двух кислотно-основных индикаторов

Индикатор	Интервал перехода, pH	pK_{ind} в зависимости от ионной силы [5]	Максимум светопоглощения	
			в кислой области	в щелочной области
<i>p</i> -Нитрофенол	5.6 – 7.6	7.16	бесцветный	400 нм (желтый)
Бромтимоловый синий	6.0 – 7.6	7.30 ($\mu = 0$) 7.13 ($\mu = 0.05$) 7.10 ($\mu = 0.1$) 6.90 ($\mu = 0.5$)	435 нм (оранжевый)	620 нм (синий)

испытуемый, и контрольный раствор имеют желтую окраску, отличающуюся только интенсивностью (табл. 1). Концентрация применяемого раствора БТС более чем на порядок ниже. Кроме того, оптическая плотность растворов с бромтимоловым синим стабильна в течение 60 мин, в то время как с *p*-нитрофенолом она все время растет, вероятно, из-за окисления иодид-иона кислородом воздуха с образованием иода.

Экспериментальная часть

В работе использовали реактивы квалификации х.ч. и ч.д.а. Безводный Na_2CO_3 (х.ч.) прокаливали при 270–300 °С до постоянной массы, хранили в эксикаторе. Применяли растворимую форму бромтимолового синего. Использовали Csl “AAPL” (99.999 % основного вещества), высушенный при 120 °С до постоянной массы. Все растворы готовили на свежеперегнанной деионизированной воде с удельной электропроводностью 30 мкСм/см, хранили в посуде из полиэтилена. При необходимости хранения воды для предохранения от углекислого газа сосуд с водой присоединяли к склянке Дрекселя, заполненной аскаритом. Всю посуду перед использованием дважды споласкивали деионизированной водой.

Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-46, спектры регистрировали на спектрофотометре СФ-2000. Значения pH контролировали иономером И-160.

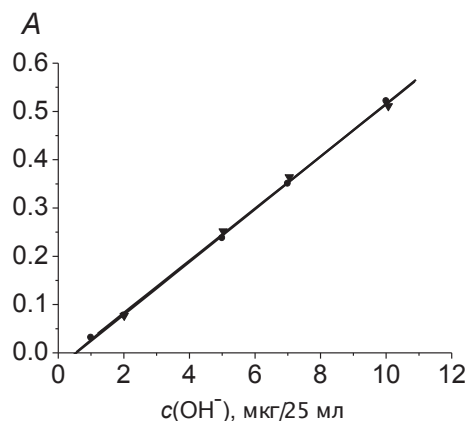


Рис. 2. Градуировочные графики для определения концентрации гидроксид-ионов: растворы KOH (●) и Na_2CO_3 (▼), $C(БТС) = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л

В качестве стандарта для построения градуировочного графика предложено использовать карбонат натрия вместо щелочи. Безводный Na_2CO_3 (х.ч.), прокаленный при 270–300 °С, содержит не менее 99.8 % основного вещества [6]. Раствор хорошо хранится, не поглощает CO_2 из воздуха, не требует проверки концентрации, в отличие от раствора щелочи. Градуировочные графики, построенные по растворам карбоната натрия и гидроксида калия, совпадают (рис. 2).

Разработана спектрофотометрическая методика определения микроколичеств гидроксид-ионов в растворе иодиде цезия, основанная на растворении навески образца в растворе бромтимолового синего с последующим измерением оптической плотности раствора при 620 нм. Чтобы учесть влияние ионной силы, градуировочный график строили с добавлением иодида цезия.

Оптическая плотность раствора индикатора *A* пропорциональна концентрации гидроксид-ионов в интервале от 0.05 до 0.40 мг/мл. Уравнение градуировочного графика имеет вид: $A = (1.066 \pm 0.025)C - (0.027 \pm 0.005)$, коэффициент корреляции равен 0.999.

Методика определения основных примесей в Csl

Мерную колбу вместимостью 25 мл споласкивают один раз деионизированной водой, затем один раз раствором бромтимолового синего, вводят навеску 1.00 г иодида цезия, растворяют ее в 10–15 мл $1.5 \cdot 10^{-4}$ М раствора бромтимолового синего, разбавляют раствором бромтимолового синего до метки и хорошо перемешивают. Через 10–15 мин измеряют оптическую плотность полученного раствора при длине волны 620 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см относительно раствора бромтимолового синего.

Разработанная методика была проверена способами «введено–найдено» и варьирования навесок. Результаты проверки приведены в табл. 2 и 3. Относительное стандартное отклонение единичного результата при определении массовой доли гидроксильных ионов не превышает 0.1.

В работе [4] в качестве раствора сравнения использовали воду. Градуировочный график представляет собой кривую, прямолинейный участок

Таблица 2

Проверка методики по способу «введено–найдено» ($n = 4$, $P = 0.95$)

Введено OH^- , мкг	Найдено OH^- , мкг	s_r
2.0	2.1 ± 0.2	0.07
5.0	4.9 ± 0.1	0.02
7.0	6.8 ± 0.5	0.05
10.0	10.1 ± 0.6	0.04

графика начинается при концентрации OH^- -ионов 0.14 мкг/мл. В работе не учитывалось влияние ионной силы при навеске галогенидов щелочных металлов 0.4 г. Авторы [4] считают, что могут «судить о содержании гидроксильных ионов с точностью, не превышающей $1 \cdot 10^{-4}$ вес. %». Предложенная методика в сравнении с методикой определения гидроксид-ионов, описанной в [4], позволяет снизить погрешность определения, повысить чувствительность и правильность анализа.

Таким образом, предложено для спектрофотометрического определения концентрации гидроксид-ионов в водных растворах использовать двухцветный кислотно-основный индикатор бромтимоловый синий. Проведенные исследования были использованы при разработке методики определения примесей основного характера в иодиде цезия. Массовая доля гидроксид-ионов, соответствующая нижней границе определяемых содержаний, составляет $5 \cdot 10^{-6}$ %.

Таблица 3

Проверка методики способом варьирования навесок ($n = 5$, $P = 0.95$)

Навеска образца, г	Найдено OH^- , % мас.	s_r
1.0	$(1.96 \pm 0.20) \cdot 10^{-4}$	0.08
1.5	$(1.93 \pm 0.23) \cdot 10^{-4}$	0.09

Литература

1. The reasons the scintillation efficiency decrease of CsI(Tl) crystals exposed by the high-dosed radiation / L. Trefilova et al. // Radiat. Meas. 2007. V. 42. P. 839-842.
2. CsI crystals for the mid-IR region / A.M. Kudin et al. // J. Opt. Technology. 2007. V. 74, № 9. P. 633-635.
3. Сцинтилляционные материалы. Инженерия, устройства, применение / [Под ред. Б.В. Гринёва]. Харьков: «ИСМА», 2011. 320 с.
4. Плоом Л.А., Гиндина Р.И. Определение концентрации гидроксильных ионов в кристаллах галогенидов щелочных металлов / Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты. Харьков: ВНИИМ, 1971. Ч. II. С. 127–132.
5. Индикаторы / [Под ред. Э. Бишоп]. В 2 т. М.: Мир, 1976. Т. 1. 496 с.
6. Коростелев П.П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе. М.: Металлургия, 1977. 400 с.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF GIDROKCIL IONS USING BROMOTHYMOLO BLUE

O.V. Gayduk

STC "Institute for Single Crystals" of Ukraine NAS
Lenin Ave. 60, Kharkov, 61001
gayduk@isc.kharkov.com

It was proposed to use two-color acid-base indicator as a reagent for the spectrophotometric determination of the hydroxyl ions. The conditions of OH^- -ions determination in aqueous solution with bromothymol blue were investigated. A spectrophotometric technique for the basic impurities determination in cesium iodide that is based on dissolution of the sample in a bromothymol blue solution and absorption measuring at 620 nm was developed.

Key words: hydroxyl ions, cesium iodide, spectrophotometry, bromothymol blue.