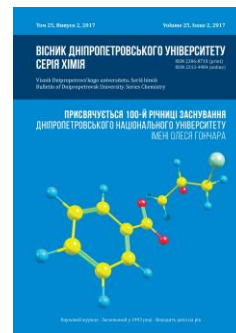




Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, *e*-ISSN 2313-4984
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 543.612.2+543.422.7

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF SCANDIUM IN ALLOY 01570

Anna Yu. Chernyavskaya, Larisa P. Sidorova, Lidiya A. Ivanitsa*, Tatyana S. Chmilenko,
Fedor A. Chmilenko

Oles Honchar Dnipro National University, Ukraine, Dnipro, 72 Gagarina Avenue, 49010
Received 17 November 2017; revised 23 November 2017; accepted 21 December 2017

Abstract

The complexation of scandium with chromazurol S and eriochromcyanine R in the presence of cationic polyacrylamide (brand «FO») with different charge density was investigated by spectrophotometry. The formation of ternary metal-polymeric complexes of organic reagent – polyacrylamide – scandium was established. The composition of ternary metal-polymer complexes determined by the ternary Gibbs-Rosenbaum diagram were 6:3:1 for ECC – FO4650 – Sc, 1:1:1 and 1:3:1 for XAS – FO4400 – Sc. The system of ECC – FO4700 – Sc is proposed as analytical form for spectrophotometric determination of scandium due to high molar absorptivity for this complex determined from the slope of the calibration graph ($7.2 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$). The proposed technique allows to determine Sc^{3+} in the range of concentrations 9 – 90 $\mu\text{g/L}$. The limit of determination is 5.5 $\mu\text{g/L}$. The sample of scandium-containing alloy 01570 was analyzed by proposed technique ($S_r=0.054$). The scandium was preliminarily separated from disturbing components by the precipitation with NaOH. The correctness of the results is confirmed by the standard procedure technique.

Key words: organic reagent; polyelectrolyte; scandium; ternary metal-polymer complex; polyacrylamide flocculant

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СКАНДІЮ В СПЛАВІ 01570

Анна Ю. Чернявська, Лариса П. Сидорова, Лідія О. Іваниця, Тетяна С. Чмиленко,
Федір О. Чмиленко

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Україна, м Дніпро, пр. Гагаріна, 72, 49010

Анотація

В роботі розглянуто комплексоутворення скандію з хромазуолом S та еріохромціаніном R в присутності катіонних поліакриламідів марки FO з різною густиною заряду. Встановлено утворення потрійних металополімерних комплексів органічний реагент – поліелектроліт – скандій. Визначено склад вище зазначених потрійних металополімерних комплексів. Запропоновано методику спектрофотометричного визначення скандію після попереднього виділення осадженням з NaOH у вигляді аналітичної форми ЕХЦ – FO 4700 – Sc у інтервалі концентрацій Sc^{3+} 9 – 90 мкг/л. Методику апробовано при аналізі сплаву 01570.

Ключові слова: органічний реагент; поліелектроліт; скандій; потрійний металополімерний комплекс; поліакриламідний флокулянт

*Corresponding author: Tel.: 380567766014; e-mail address: lidiya.ivanitsa@gmail.com

© 2017 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081712

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ В СПЛАВЕ 01570

Анна Ю. Чернявская, Лариса П. Сидорова, Лидия А. Иваница, Татьяна С. Чмиленко,
Федор А. Чмиленко

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, Украина, г. Днепро, пр. Гагарина, 72, 49010

Аннотация

В работе рассмотрено комплексообразование скандия с хромазуолом S и эриохромцианином R в присутствии катионных полиакриламидов марки FO с различной плотностью заряда. Установлено образование тройных металлополимерных комплексов органический реагент – полиэлектролит – скандий. Определен состав указанных выше тройных металлополимерных комплексов. Предложена методика спектрофотометрического определения скандия после предварительного отделения осаждением с NaOH в виде аналитической формы ЭХЦ – FO 4700 – Sc в интервале концентраций Sc³⁺ – 90 мкг/л. Методику апробировано при анализе сплава 01570.

Ключевые слова: органический реагент; полиэлектролит; скандий; тройной металлополимерный комплекс, полиакриламидный флокулянт

Введение

Скандий – перспективный конструкционный материал для авиа- автомобиле- и ракетостроения в силу своей высокой теплостойкости, легкости, высокой прочности и химической стойкости. Практически примесь до 0.35% скандия увеличивает теплостойкость и прочность алюминиевых сплавов, таких как АМг6 (1570), 1460, А356 до 3 раз [1–5].

Для определения скандия в промышленных объектах используют спектрофотометрический [6; 7], атомно-абсорбционный [8], эмиссионный спектрографический [9] анализ. Наиболее распространенным является спектрофотометрический метод [10]. Для фотометрического метода количественного определения скандия в сложных объектах были предложены различные органические реагенты, имеющие высокую чувствительность, но сравнительно низкую селективность. Среди них эриохромцианин R (ЭХЦ) [11; 12], хромазуол S (ХАС) [13; 14], арсеназо III [15], хлорцианформазан и другие реагенты [16].

Для повышения чувствительности и селективности спектрофотометрического определения скандия применяют экстракцию различными органическими растворителями, такими как Суапех 272 [15], бис (трифлуорометилсульфонил)имид [17], изопропиловый спирт – вода – натрия нитрат – калия роданид [18; 19]. При выборе экстрагента для скандия, наряду с такими характеристиками, как полнота извлечения и избирательность, необходимо учитывать токсичность и летучесть, а также экономичность. Этим требованиям наиболее

полно отвечают двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров типа полиэтиленгликолей (ПЭГ), которые используются для разделения, концентрирования и определения редких, радиоактивных элементов, например системы полиэтиленгликоль – натрия (аммония) нитрат – вода [20].

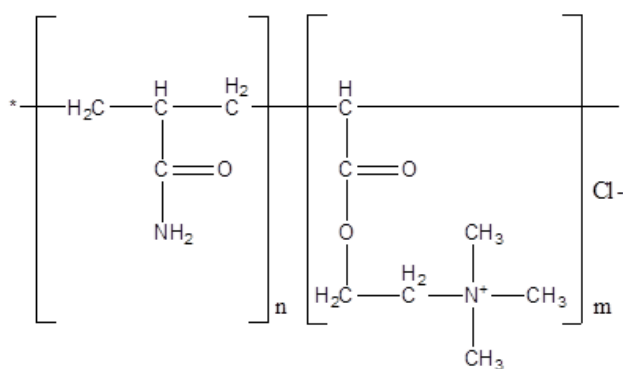
Еще одним перспективным направлением повышения чувствительности и селективности спектрофотометрических методик является применение поверхностно-активных веществ (ПАВ), таких как цетилпиридиний хлорид (ЦПХ) [11; 13] и полиэлектролитов [14; 21–22]. При введении полиэлектролитов или ПАВ растут молярные коэффициенты светопоглощения и повышается контрастность реакций. Как правило, есть две модели механизма действия ПАВ: солюбилизация и формирование тройных комплексов. В присутствии ПАВ гидрофобные молекулы становятся растворимыми в водной среде [21; 23]. Приведены данные комплексообразования скандия с ЭХЦ в присутствии катионных ПАВ: ЦПХ, цетилтриметиламмоний бромида, додецилтриметиламмоний бромида, неионного ПАВ – тритона X-100, анионного – додецилсульфата натрия. С ЭХЦ, модифицированным ПАВ, скандий определяют в синтетических сплавах и водах [11], моназите [12]. Исследовано комплексообразование скандия с ХАЗ в присутствии ЦПХ, смеси ЦПХ и тритона X-100, смеси катионных и анионных ПАВ, неионных ПАВ. Скандий определяют с ХАС, модифицированным ПАВ, в искусственных рудах, синтетических образцах оксида лантана и иттрия [11]. Описана реакция

скандия с хромазуролом S и анионным ПАВ лаурилсульфатом натрия, которая имеет в присутствии некоторых аминов высокую чувствительность. Установлено образование при pH 6.2 – 8.5 многокомпонентного комплекса с молярным коэффициентом поглощения $1.0 \cdot 10^5$ и соотношением Sc : ПАВ = 1 : 2 [11].

Преимуществами полиэлектролитов перед ПАВ в качестве модификаторов реакции является низкая токсичность и стоимость. Поэтому целью работы было оценить возможность модификации наиболее широко используемых реагентов на Sc³⁺, а именно XAS и ЭХЦ, катионными полиакриламидами (КПАА) марки FO.

Экспериментальная часть

В работе использованы органические реагенты хромазурол S и эриоромцианин R фирмы "Fluka"; катионный флокулянт – сополимер акриламида и метилхлорида ADAM фирмы "SNF Floerger" с плотностью заряда от 5 до 95% и молекулярными массами $4 \cdot 10^6$ и $8 \cdot 10^6$ г/моль (рис. 1).



Floculant	Charge density, %
FO4400	30
FO4650	55
FO4700	70
FO4990SH	95
$M_r = 4 \cdot 10^6$ g/mol	
M_r (FO4990SH) = $8 \cdot 10^6$ g/mol	

Fig. 1. Structural formula, charge density and molecular weight of CAA brand FO.

Рис. 1. Структурная формула, плотность заряда и молекулярная масса КПАА марки FO.

Растворы красителей XAS и ЭХЦ, раствор КПАА (0.1 г/л) готовили растворением точных навесок в бидистиллированной воде. Раствор Sc³⁺ ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) готовили из стандартного образца СЗП 55-2013. Рабочие

растворы готовили разбавлением исходных непосредственно перед экспериментом. Все реактивы, использованные в работе, были марки не ниже «х.ч.». Необходимые значения pH устанавливали раствором щелочи (NaOH) или минеральной кислоты (HNO₃) и контролировали на универсальном иономере ЭВ – 74 со стеклянным электродом ЭСЛ – 6307 и хлоридсеребряным электродом сравнения. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре SPECORDM-40 и СФ-46 в кювете с толщиной слоя 2 см.

Результаты и их обсуждение

Максимумы светопоглощения комплексов Sc – XAS и Sc – ЭХЦ находятся при 540 и 535 нм, соответственно [10]. Введение КПАА позволяет получить тройные металлополимерные комплексы (ТМПК) XAS – FO – Sc ($\lambda_{\max} = 620$ нм) и ЭХЦ – FO – Sc ($\lambda_{\max} = 590$ нм). По спектрам на рис. 2 видно смещение максимума светопоглощения в присутствии КПАА (на 70 нм и 50 нм для XAS и ЭХЦ, соответственно) и увеличение оптической плотности (до 40% и 20% для XAS и ЭХЦ, соответственно).

Экспериментально установлено, что комплекс скандия с XAS и ЭХЦ образуется в области pH 4 – 7, максимальный выход комплекса соответствует pH 5. Введение модификатора практически не влияет на интервал pH существования комплекса. Кривые зависимости оптической плотности растворов комплексов скандия с XAS от pH среды в отсутствие и присутствии КПАА имеют максимум при pH 5 (рис. 3а). При дальнейшем увеличении pH, вплоть до pH 7, оптическая плотность уменьшается на 10–16% (в присутствии FO с плотностью заряда 30 – 70%) и на 40% (при добавлении FO с плотностью заряда 95%), поэтому для дальнейших исследований выбрали pH 5. Зависимости оптической плотности растворов комплексов Sc – ЭХЦ от pH (рис. 3б) выходят на плато в интервале pH 5 – 7 (в присутствии среднезаряженных образцов FO). Лишь при добавлении FO с плотностью заряда 95% наблюдается незначительное уменьшение оптической плотности (рис. 3б, кр. 5). Оптимальным для комплексообразования Sc³⁺ с ЭХЦ выбрали значение pH 5.5 (рис. 3).

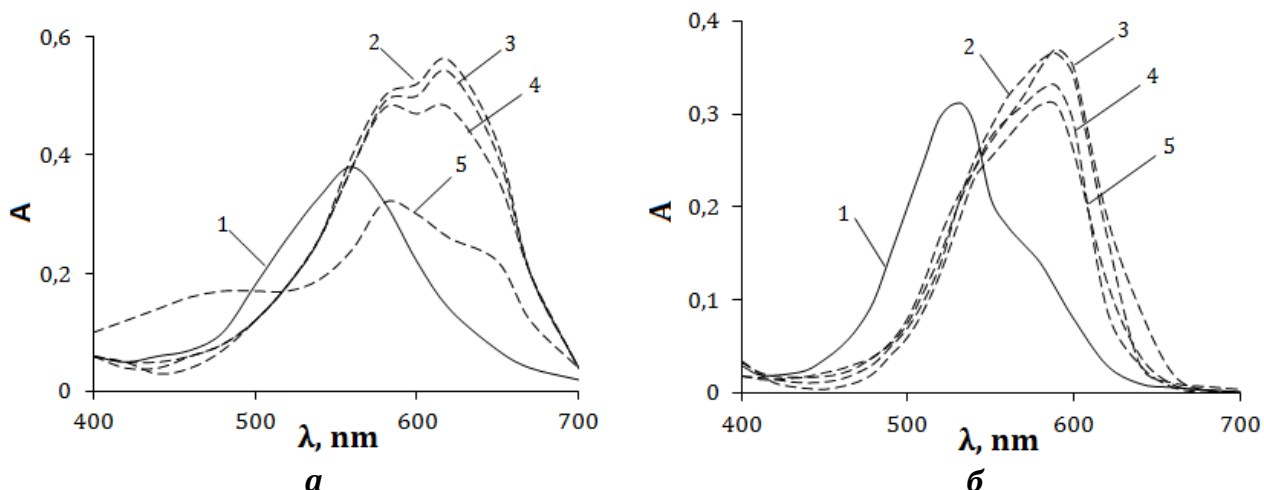


Fig. 2. Absorption spectra of scandium complexes with XAS (a) and ECC (b) in the absence (1) and the presence (2 – 5) of CPAA. The charge density of CPAA, %: 30 (2), 55 (3), 70 (4), 95 (5). $C_{\text{ECC}}=2 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $C_{\text{XAS}}=1.5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $C_{\text{FO}}=20$ mg/L, $C_{\text{Sc}}=2 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $\ell=20$ mm, pH=5.5 (a), 5.0 (b).

Рис. 2. Спектры поглощения комплексов скандия с XAS (a) и ЭХЦ (б) в отсутствии (1) и присутствии (2 – 5) КПАА. Плотность заряда КПАА, %: 30 (2), 55 (3), 70 (4), 95 (5). $C_{\text{ЭХЦ}}=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{XAS}}=1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{FO}}=20$ мг/л, $C_{\text{Sc}}=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\ell=2$ см, pH=5.5 (a), 5.0 (б).

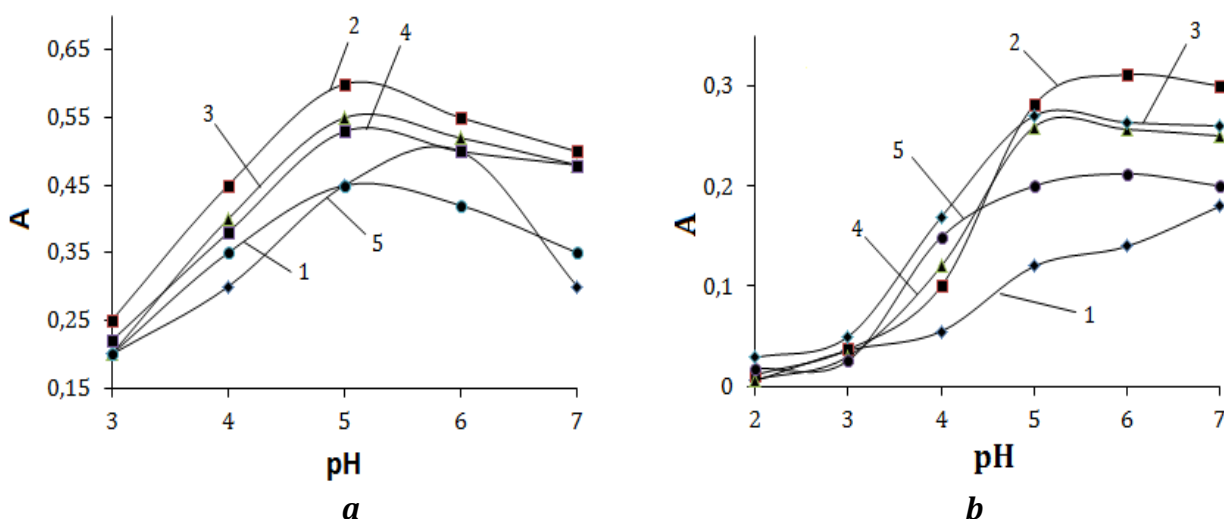


Fig. 3. Dependence of the optical density of scandium complexes with XAS (a) and ECC (b) in the absence (1) and the presence (2 – 5) of CPAA on the pH of the medium. The charge density of CPAA, %: 30 (2), 55 (3), 70 (4), 95 (5). $C_{\text{ECC}}=2 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $C_{\text{XAS}}=1.5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $C_{\text{FO}}=20$ mg/L, $C_{\text{Sc}}=2 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $\ell=20$ mm, $\lambda=620$ nm (a), 590 nm (b).

Рис. 3. Зависимость оптической плотности комплексов скандия с XAS (a) и ЭХЦ (b) в отсутствии (1) и присутствии (2 – 5) КПАА от pH среды. Плотность заряда КПАА, %: 30 (2), 55 (3), 70 (4), 95 (5). $C_{\text{ЭХЦ}}=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{XAS}}=1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{FO}}=20$ мг/л, $C_{\text{Sc}}=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\ell=2$ см, $\lambda=620$ нм (a), 590 нм (b).

Изучено влияние концентрации полиакриламидов марки FO на аналитический сигнал системы краситель – FO – Sc (алгоритм приготовления ТМПК соответствует порядку записи компонентов тройной системы). Оптическая плотность растворов системы XAS – FO – Sc линейно возрастает в интервале концентраций $(0.5 - 15) \cdot 10^{-6}$ осново-моль/л (в пересчете на заряженные звенья). При концентрации модификатора более $15 \cdot 10^{-6}$ осново-моль/л, оптическая плотность практически

постоянна. Соотношение компонентов FO : ЭХЦ соответствует 1 : 2, а для FO : XAS составляет 1 : 1. Составы комплексов Sc – XAS и Sc – ЭХЦ при $C_{\text{FO}}=8$ мкг/л не меняются независимо от плотности заряда полимера-модификатора, и равны 1 : 4 и 1 : 6, соответственно.

Для систем ЭХЦ – FO 4650 – Sc и XAS – FO 4400 – Sc построены тройные диаграммы соотношения компонентов, которые отражают зависимость оптической плотности системы от концентрации трех компонентов

(рис. 4). Замыкание изохром на диаграммах свидетельствует об образовании таких ТМПК, как ЭХЦ : FO 4650 : Sc состава 6 : 3 : 1 (рис. 4а) и для комплекса XAS : FO 4400 : Sc составов 1 : 1 : 1 и 1 : 3 : 1 (рис. 4б). Преимуществом

системы ЭХЦ – FO 4700 – Sc перед XAS – FO 4700 – Sc является образование одного комплекса, который выбран нами в качестве аналитической формы для определения скандия.

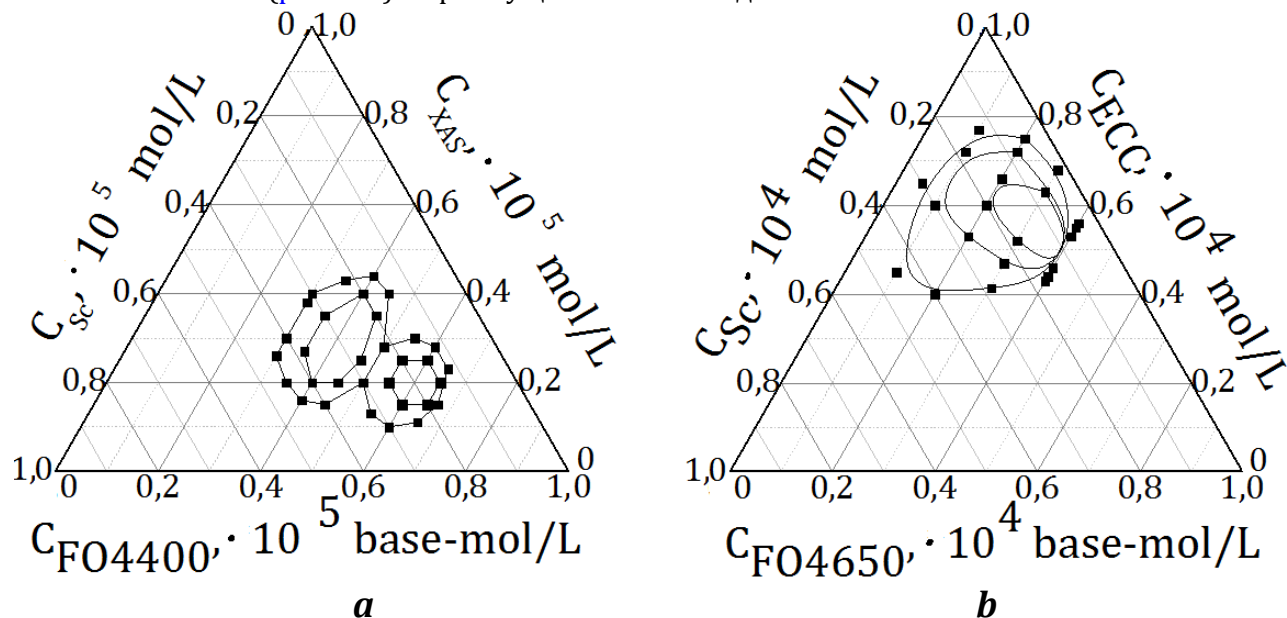


Fig. 4. The ternary diagram of the components ratio in the systems XAS – FO 4400 - Sc³⁺ (a) and ECC – FO 4650 - Sc³⁺ (b). (pH 5.0, $\ell=20$ mm, $\lambda=590$ nm (a), 620 nm (b)).

Рис. 4. Треугольник соотношения компонентов в системе ЭХЦ – FO 4650 - Sc³⁺ (а) и XAS – FO 4400 - Sc³⁺ (б). (pH 5.0; $\ell=2$ см; $\lambda=590$ нм (а), 620 нм (б)).

Оптическая плотность линейно зависит от концентрации Sc³⁺ в интервале 4.5 – 200 мкг/л при определении с модифицированным реагентом XAS – FO и 3.6 – 90 мкг/л при определении с ЭХЦ – FO. Для дальнейшего использования нами выбрана система ЭХЦ – FO 4700 – Sc как более чувствительная (табл. 1).

В табл. 2 приведены характеристики градуировочного графика для определения Sc³⁺ аналитической системой ЭХЦ – FO 4700 – Sc³⁺. Предел обнаружения рассчитывали по формуле: $3S_a/tg\alpha$; предел определения по

формуле: $10S_a/tg\alpha$, где S_a – стандартное отклонение холостого опыта, $tg\alpha$ – угол наклона градуировочного графика.

Table 1
Molar absorptivity of Sc complexes with ECC and XAS at modification by FO with different charge density

Таблица 1
Молярные коэффициенты светопоглощения комплексов Sc с ЭХЦ и XAS при модификации FO с разной плотностью заряда

Reagent	Molar absorptivity, mol ⁻¹ ·L·cm ⁻¹			
	FO4400	FO4650	FO4700	FO4990SH
XAS	5.0·10 ⁴	7.0·10 ⁴	5.0·10 ⁴	5.1·10 ⁴
ECC	6.3·10 ⁴	5.3·10 ⁴	7.2·10 ⁴	4.2·10 ⁴

Table 2
Characteristics of the calibration graph for the determination of Sc³⁺ in the form EXC - FO 4700 - Sc³⁺

Таблица 2
Характеристики градуировочного графика для определения Sc³⁺ в виде аналитической системы ЭХЦ - FO 4700 - Sc³⁺

The calibration graph equation (C, $\mu\text{g/L}$)	R ²	Linearity interval, $\mu\text{g/L}$	Limit of determination, $\mu\text{g/L}$	Minimum Detectable Value, $\mu\text{g/L}$
A=0.069+3.099·C	0.9914	9.0 – 90.0	5.5	15.5

Изучение мешающего влияния посторонних ионов на определение Sc³⁺ в виде ЭХЦ(XAS) – FO 4700 – Sc

Хромазуrol S и эриохромцианин R при pH 5 образуют комплекс с алюминием,

который является основным компонентом сплава 01570. Поэтому нами изучено влияние КПАА марки FO на спектры комплекса алюминия с XAS и ЭХЦ (рис. 5)

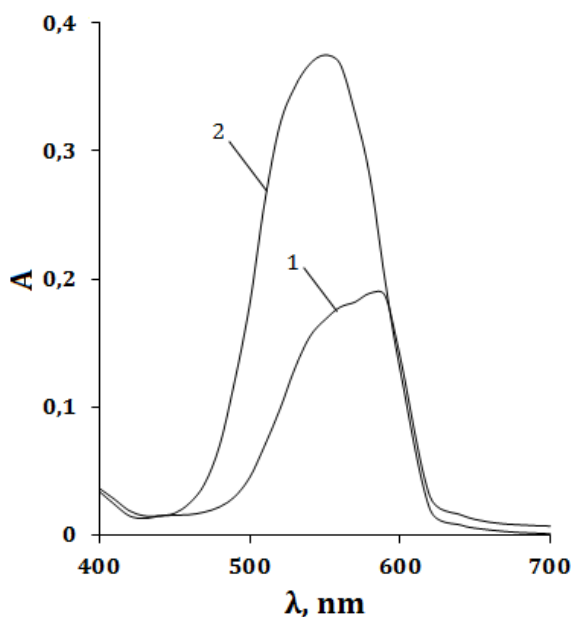


Fig. 5. Absorption spectra of the system EXC - FO 4700 - Sc³⁺ (1) and ECC - FO 4700 - Sc³⁺ - Al³⁺ (2). C_{ECC}=2·10⁻⁵ mol/L, C_{FO}=20 mg/L, C_{Sc}=2·10⁻⁵ mol/L; C_{Al}=2·10⁻⁵ mol/L, pH 5.0, ℓ=20 mm

Рис. 5. Спектры поглощения системы EXC - FO 4700 - Sc³⁺ (1) и EXC - FO 4700 - Sc³⁺ - Al³⁺ (2). C_{EXC} = 2·10⁻⁵ моль/л, C_{FO} = 20 мг/л, C_{Sc} = 2·10⁻⁵ моль/л; C_{Al} = 2·10⁻⁵ моль/л, pH 5.0, ℓ=2 см.

Проведением модификации ЭХЦ или ХАС введением FO 4700 перед определением Sc³⁺ не удалось устранить мешающее влияние ионов алюминия, которое проявляется даже при двукратном избытке Al³⁺. Скандий рекомендуют отделять от алюминия осаждением с NaOH [10]. При осаждении раствором NaOH сопутствующие скандию редкоземельные элементы, Mn и Fe осаждаются; а щелочные и щелочно-земельные металлы, Be, Al, W и Mo остаются в растворе. Мешающее влияние других компонентов сплава 01570 на оптическую плотность системы EXC - FO 4700 - Sc³⁺ представлено в табл. 3.

Осаждение Sc проводили из теплого раствора при помощи 1 моль/л раствора NaOH. Фильтровали через стеклянный фильтр, полученный осадок растворяли в разбавленной азотной кислоте. Для спектрофотометрического определения скандия в колбе на 25 мл готовили раствор, содержащий 5 мл растворенного осадка, 0.5 мл 1·10⁻³ М раствора ЭХЦ и 1 мл 0.1 г/л раствора FO 4700. Параллельно, в колбе на 25 мл готовили стандартный раствор, содержащий 0.5 мл 1·10⁻³ М раствора EXC, 1 мл 0.1 г/л раствора FO 4700 (концентрация

скандия в стандартном растворе соответствовала его концентрации в 5 мл растворенного осадка). Устанавливали pH 5.5 добавлением растворов HNO₃ (0.1 М), контролируя значение pH на иономере. Объем доводили до метки бидистиллированной водой и измеряли оптическую плотность при 590 нм в кюветах с ℓ=5 см (табл. 5).

Table 3

Influence of the components of alloy 01570 on the absorbance of the system ECC - FO 4700 - Sc³⁺

Таблица 3

Влияние компонентов сплава 01570 на оптическую плотность системы EXC - FO 4700 - Sc³⁺

The interfering component	Concentration, M (ratio Sc : Me)	ΔA, %
Al ³⁺	1·10 ⁻² (1 : 500)	200
Fe ³⁺	4·10 ⁻⁵ (1 : 2)	4.2
Cu ²⁺	2·10 ⁻⁵ (1 : 1)	4.1
Zn ²⁺	2·10 ⁻⁵ (1 : 1)	4.1
Mg ²⁺	8·10 ⁻⁴ (1 : 40)	2.6

Методика спектрофотометрического определения Sc³⁺ после предварительного осаждения из модельного раствора сплава 01570.

Модельный раствор сплава 01570 готовили согласно данным табл. 4.

Table 4

Data for the preparation of model solution of alloy 01570

Таблица 4

Данные для приготовления модельного раствора сплава 01570

Metal	C, mol/L	Metal	C, mol/L
Sc	5.0·10 ⁻⁵	Zn	1.7·10 ⁻⁵
Al	1.0·10 ⁻²	Mg	7.5·10 ⁻⁴
Fe(II)	4.0·10 ⁻⁵	Mn(II)	1.0·10 ⁻⁴
Cu	1.7·10 ⁻⁵		

Table 5

The optical density of solutions at 590 nm

Таблица 5

Значение оптической плотности растворов при 590 нм

Analytical system	Model alloy dissolved after precipitation
ECC - FO 4700 - Sc ³⁺	
0.31	0.30

Как видно из табл. 5, предварительное осаждение ионов Sc³⁺ позволяет устранить мешающее влияние Al³⁺ и проводить дальнейшее определение Sc³⁺ в виде системы EXC - FO 4700 - Sc³⁺. На основании экспериментальных данных разработана методика спектрофотометрического определения Sc³⁺ в сплаве 01570.

Методика спектрофотометрического определения Sc^{3+} в сплаве 01570. Для построения градуировочного графика в колбы на 25 мл вносили 0.5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора ЕХЦ, 1 мл 0.1 г/л раствора FO 4700, 0 – 1.2 мл (с шагом по 0.2 мл) раствора Sc^{3+} ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л), устанавливали рН 5.5 и измеряли оптическую плотность при длине волны 590 нм.

Для анализа брали навеску сплава 01570 (содержание скандия от 0.15 до 0.35 %) массой 0.2500 г, растворяли при нагревании в концентрированной HNO_3 . После полного растворения минерализат кипятили в течение 2 мин. Охлажденный минерализат переносили в мерную колбу емкостью 100 мл и доводили до метки бидистиллированной водой. Для анализа отбирали аликвоту минерализата объемом 1 мл и проводили осаждение и определение по описанной выше методике. Результаты определения Sc^{3+} проверены альтернативной методикой по ГОСТ 11739.25-90 [24]. Результаты определения представлены в табл. 6. Проверка по критерию Фишера ($F_{эксп} < F_{табл}$) подтвердил отсутствие различий в воспроизводимостях результатов. Правильность предложенной и стандартной методики проверяли по критерию Стьюдента ($t_{эксп} < t_{табл}$), который показал отсутствие систематической погрешности при определении Sc^{3+} .

Table 6

Results of Scandium content determination in alloy 01570 by developed and alternative technique

Таблица 6

Результаты определения содержания скандия в сплаве 01570 разработанной и альтернативной методикой

Technique	ECC – FO 4700 – Sc^{3+}	GOST 11739.25-90
Sc, %	0.266	0.260
S_r	0.054	0.056
F-test	$F_{experimental}=1.8 < F_{0.95;2;2}=19$	
t-test	$t_{experimental}=0.6 < t_{0.95;2;2}=4.3$	

Note: $F_{(p;f_1;f_2)}$ – Fisher's test; $t_{(p;f_1;f_2)}$ – Student's t test.

Выводы

Изучено комплексообразование скандия с хромазуолом S и эриохромцианином R в присутствии КПАА марки FO с различной плотностью заряда. Среди ряда изученных КПАА марки FO подобран наиболее эффективный модификатор для ХАС и ЭХЦ – FO 4700. Соотношение, позволяющее получить максимальный аналитический сигнал, определено по тройной диаграмме и

составляет ЕХЦ : FO : Sc = 6 : 3 : 1. Система ЕХЦ – FO4700 – Sc ($\epsilon=7.2 \cdot 10^4$ моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$) предложена как аналитическая форма для спектрофотометрического определения скандия в интервале концентраций Sc^{3+} 9 – 90 мкг/л. Методика апробирована при анализе образца скандийсодержащего сплава 01570, после предварительного отделения от мешающих компонентов осаждением с NaOH. Предел определения Sc^{3+} по предложенной методике составляет 5.5 мкг/л. Правильность определения подтверждена стандартной методикой по ГОСТ 11739.25-90.

Библиографические ссылки

- [1] Lim Y.P. Effect of heat treatment on gravity die-cast Sc-A356 aluminium alloy / Y. P. Lim W. H. Yeo A. Masita // Manufacturing Rev. – 2017, Vol.4, N 3. – P. 1–4.
- [2] Effect of Sc addition on the microstructure and wear properties of A356 alloy and A356-TiB2 in situ composite / S.L. Pramod, A. K. Prasada Rao, S. R. Bakshi // Materials and Design. – 2015. Vol. 78. – P. 85–94.
- [3] Effect of Sc addition on microstructure and mechanical properties of 1460 alloy / J. Ma, D. Yan, L. Rong, Y. Li // Progress in Natural Science: Materials International. – 2014. – Vol. 24. – P. 13–18.
- [4] Повышение механических свойств при изменении структуры способом наномодификации алюминиевых сплавов / Н. Е. Калинина, Е. А. Джур, З. В. Вилищук [и др.] // Вісник Дніпропетровського університету. Серія: Ракетно-космічна техніка. – 2013. – Т. 21, N 4. – С. 29–33.
- [5] Изменение структуры и свойств литейных алюминиевых сплавов при дисперсном модифицировании / Н. Е. Калинина, Е. А. Мусина, В. Т. Калинин [и др.] // Металознавство та термічна обробка металів. – 2014 – Т. 65, N 2. – С. 51–56.
- [6] Спектрофотометрическое определение скандия (III) в вулканогенной породе с помощью бис-(2,3,4-триоксифенилазо) бензидина и алифатических аминов / Р. А. Алиева, С. Р. Гаджиева, Т. И. Алиева и др. // Молодой ученый. – 2012. – Т. 38, N 3. – С. 105–108.
- [7] Гаджиева С. Р. Новая методика фотометрического определения скандия (III) в прикаспийской светлокаштановой почве с бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо) бензидином в присутствии диантипирилметана и его гомологов / С. Р. Гаджиева, Т. И. Алиева, Ф. М. Чырагов // Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51, N 10. – С. 48–51.
- [8] Егорова К.А. Атомно-абсорбционное определение скандия в растворах сложного солевого состава / К. А. Егорова, Ю. В. Соколова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2001. – Т. 67, N 7. – С. 21–22.
- [9] Жерноклеева К. В. Анализ чистых скандия, иттрия и их оксидов методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / К. В. Жерноклеева, В. Б. Барановская //

- Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76, N 11. – С. 20–26.
- [10] Комиссарова Л. Н. Аналитическая химия скандия / Л. Н. Комиссарова. – М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 512 с.
- [11] Sarsam L. A. Spectrophotometric determination of scandium (III) with eriochrome cyanine R and cetylpyridinium chloride – application to waters and synthetic alloys / L. A. Sarsam, W. A. Bashir // J. Raf. Sci. – 2009 – Vol. 20, N 3. – P. 48–65.
- [12] Park Chan-il Spectrophotometric determination of scandium(III) in monazite after separation using Amberlite IRC 718 chelating resin / Chan-il Park, Ki-Won Cha // Bull. Korean Chem. Soc. – 1999. –Vol. 20, N 12. –P. 1409–1412.
- [13] Изучение спектрофотометрического определения скандия в смеси редкоземельных элементов с применением хромазуrolа S в присутствии бромида цетилпиридиния / Z. Huanzhen, W. Zhi, M.Fengzhi [et al.] // Phys. Test. and Chem. Anal. B: Chem. Anal. – 1995. – Vol. 31, N 5. – P. 276–278.
- [14] Влияние водорастворимого полисульфонилпиперидинилметилгенгидроксида на взаимодействие скандия (III) с хромазуrolом S / Т. С. Чмиленко, З. Г. Ольхова, Л. П. Сидорова и др. // Вопросы химии и химтехнологии. – 2007, N 4. – С. 23–27.
- [15] Karve M. Solvent extraction and determination of scandium (III) with Cyanex 272 as an extractant / M. Karve, B. Vaidya // Indian J. Chem. – 2006. – Vol. 54(A). – P. 2658–2660.
- [16] Курбатова Л. Д. Спектрофотометрическое определение скандия с хлорцианформазаном / Л. Д. Курбатова, Д. И. Курбатов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2006. – Т. 72, N 9. – С. 18–20.
- [17] Bieke O. Recovery of scandium (III) from aqueous solutions by solvent extraction with the functionalized ionic liquid betainium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide / O. Bieke, K. Binnemans // Ind. Eng. Chem. Res. – 2015. – Vol. 54. – P. 1887–1898
- [18] Симонова Т. Н. Экстракция роданидных комплексов скандия в двухфазных водных системах / Т. Н. Симонова, А. Н. Федотов, А. С. Белодед // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, N 8. – С. 113–117.
- [19] Симонова Т. Н. Экстракционное извлечение и определение разнозарядных ацидокомплексов скандия (III) и церия(IV) в двухфазных водных системах / Т. Н. Симонова, А. Н. Федотов // Вісник Харківського нац. ун-ту. – 2007. – Вип. 15 (38), N 770. – С. 132–136
- [20] Симонова Т. Н. Экстракция и спектрофотометрическое определение скандия в двухфазной водной системе полиэтиленгликоль-нитрит натрия-вода / Т. Н. Симонова, А. Н. Федотов // Методы и объекты химического анализа. – 2007. – Т. 2, N 1, С. 51–55.
- [21] Чмиленко Т. С. Аналитическая химия полиэлектролитов и их применение в анализе / Т. С. Чмиленко, Ф. А. Чмиленко. – Д.: Изд-во ДНУ, 2012. – 224 с.
- [22] Sydorova L. Polyelectrolyte effect on spectrophotometric determination and interaction of scandium (III) with eriochromcyanine / L. Sydorova, A. Chernyavska, T. Chmylenko, F. Chmylenko // Eastern European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol. 4, N 6(88). – P.53–58.
- [23] Ассоциаты полисульфонилпиперидинилметилгенгидроксида с сульфогаллеинами и их химико-аналитические свойства / Ф. А. Чмиленко, Ю. М. Пискун, Т. С. Чмиленко и др. // Журн. аналит. химии. – 1997. – Т. 52, N 7. – С. 703–706.
- [24] ГОСТ 11739.25-90 Сплавы алюминиевые литейные и деформируемые. Методы определения скандия. – Введ. 1991-30-06. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1990. – 7 с.

References

- [1] Lim, Y.P., Yeo, W.H., Masita, A. (2017) Effect of heat treatment on gravity die-cast Sc-A356 aluminium alloy *Manufacturing Rev.* 4 (3) 1 – 4. <https://doi.org/10.1051/mfreview/2017003>
- [2] Pramod, S.L. Prasada Rao, A.K. Bakshi, S.R. (2015) Effect of Sc addition on the microstructure and wear properties of A356 alloy and A356-TiB2 in situ composite, *Materials and Design* (78) 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.04.026>
- [3] J. Ma, D. Yan, L. Rong, Y. Li, (2014) Effect of Sc addition on microstructure and mechanical properties of 1460 alloy, *Progress in Natural Science: Materials International* (24) 13–18. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.01.003>
- [4] Kalinina, N.E., Dzhur, E.A., Vilishchuk, Z.V. Nosova, T.V., Agapov, V.A. (2013) [Increase of mechanical properties when the structure is changed by the method of nanomodification of aluminum alloys]. *Visnyk Dnipropetrovsk'koho universytetu. Seriya: Raketno-kosmichna tekhnika - Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series: Rocket and Space Technology.* 21 (4), 29–33 (in Russian). http://www.dnu.dp.ua/docs/visnik/ftf/program_56b2_4a85067c8.pdf
- [5] Kalinina, N. E., Musina, E. A, Kalinin, V. T., Vilishchuk, Z. V., Bekesh, E. C (2014) [Changes in the structure and properties of cast aluminum alloys with a dispersed modification]. *Metaloznavstvo ta termichna obrobka metaliv - Metallurgy and thermal treatment of metals.* 65 (2), 51–56 (in Russian).
- [6] Alieva, R. A., Gadzhiiyeva, S. R, Aliyev, T. I., Chyragov, F. M., Rafiyeva. G. L., Abdullayev, R. A. (2012) [Spectrophotometric determination of scandium (III) in volcanogenic breed with the use of bis (2,3,4-trioxyphenylazo) benzidine and aliphatic amines]. *Molodoy uchenyy - Young Scientist.* 38 (3), 105–108 (in Russian). <https://moluch.ru/archive/38/4332>
- [7] Gadzhiiyeva, S. R., Aliyeva, T. I., Chyragov, F. M. (2008) [A new technique for the photometric determination of scandium (III) in the Caspian light chestnut soil with bis (2,3,4-trihydroxyphenylazo) benzidine in the presence of diantipyrylmethane and its homologues]. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya - Chemistry and chemical technology,* 51 (10), 48–51 (in Russian).
- [8] Yegorova, K. A., Sokolova, Yu. V. (2001) [Atomic-absorption determination of scandium in solutions of complex salt composition]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov - Factory laboratory. Material diagnostics,* 67(7), 21–22 (in Russian)
- [9] Zhernokleyeva, K. V. Baranovskaya, V. B. (2010) [Analysis of pure scandium, yttrium and their oxides by methods of atomic-emission spectrometry with an

- inductively-coupled plasma and inductively-coupled plasma mass spectrometry]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov – Factory laboratory. Material diagnostics*, 76 (11), 20–26 (in Russian)
- [10] Komissarova, L. N. (2001). [Analytical chemistry of scandium]. Moscow, Russian Federation: Editroial URSS (in Russian).
- [11] Sarsam, L. A., Bashir, W. A. (2009) Spectrophotometric determination of scandium (III) with eriochrome cyanine R and cetylpyridinium chloride – application to waters and synthetic alloys. *J. Raf. Sci.*, 20 (3), 48–65. <https://www.iasj.net/iasj?func=fulltext&ald=39972>
- [12] Park, Chan-il, Cha, Ki-Won (1999). Spectrophotometric determination of scandium(III) in monazite after separation using Amberlite IRC 718 chelating resin. *Bull. Korean Chem. Soc.* 20 (12), 1409–1412. <http://pdf.easechem.com/pdf/32/d985ffcb-6b8b-40f6-9d6e-775c7fc343b0.pdf>
- [13] Huanzhen, Z., Zhi, W., Fengzhi, M., Jinghu, Z., Honggao, L. (1995) [The study of spectrophotometric determination of scandium in a mixture of rare-earth elements with using chromazurol S in the presence of cetylpyridinium bromide] *Phys. Test. and Chem. Anal. B: Chem. Anal.* 31 (5), 276–278.
- [14] Chmilenko, T. S., Ol'khova, Z. G., Sidorova, L. P., Chmilenko, F. A. (2007) [Effect of water-soluble polysulfonylpiperidinylmethylene hydroxide on the interaction of scandium (III) with chromazurol S]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology.* 4, 23–27 (in Russian).
- [15] Karve, M. Vaidya, B. (2006) Solvent extraction and determination of scandium (III) with Cyanex 272 as an extractant. *Indian J. Chem.* 54 (A), 2658–2660. [http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/18009/1/IJCA%2045A\(12\)%202658-2660.pdf](http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/18009/1/IJCA%2045A(12)%202658-2660.pdf)
- [16] Kurbatova, L. D. Kurbatov, D. I. (2006) [Spectrophotometric determination of scandium with chlorcyanformazane]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov – Factory laboratory. Material diagnostics*, 72(9), 18–20, (in Russian). <http://www.zldm.ru/upload/iblock/8db/2006-9-18-20.pdf>
- [17] Onghena, Bieke, Binnemans, Koen (2015) Recovery of scandium (III) from aqueous solutions by solvent extraction with the functionalized ionic liquid betainium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 1887–1898.
- [18] Simonova, T. N., Fedotov, A. N., Beloded A. S. (2008) [Extraction of rhodanide scandium complexes in two-phase aqueous systems]. *Ukrainskiy khimicheskii zhurnal – Ukrainian chemical journal*, 74(8), 113–117 (in Russian). <http://dspace.nbu.gov.ua/bitstream/handle/123456789/15906/09-Simonova.pdf>
- [19] Simonova, T. N., Fedotov, A. N. (2007) [Extraction and determination of multiply charged azido complexes of scandium (III) and cerium (IV) in two-phase aqueous systems]. *Visnyk Kharkivs'koho natsional'noho universytetu - Bulletin of Kharkiv National University*, 15(770), 132–136 (in Russian). <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2007/17.pdf>
- [20] Simonova, T. N., Fedotov, A. N. (2007) [Extraction and spectrophotometric determination of scandium in a two-phase aqueous sodium-polyethylene glycol-nitrite aqueous system] *Metody Ob'ekty Khim. Anal. – Methods Objects Chem. Anal.*, 2(1), 51–55 (in Russian). <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2007/17.pdf>
- [21] Chmilenko, T. S., Chmilenko, F. A. (2012) [Analytical chemistry of polyelectrolytes and their application in analysis]. Dnipropetrovsk, Ukraine: Izd-vo DNU (in Russian)
- [22] Sydorova, L., Chernyavska, A., Chmylenko, T., Chmylenko, F. (2017) [Polyelectrolyte effect on spectrophotometric determination and interaction of scandium (III) with eriochromcyanine] *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*, 4(6–88), 53–58. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.108371>
- [23] Chmilenko, F. A., Piskun, Yu. M., Chmilenko, T. S., Rysinskaya E. A. (1997) [Associates of polysulfonylpiperidinylmethylene hydroxide with sulfophthaleins and their chemical-analytical properties] *Zhurnal analiticheskoy khimii – Journal of Analytical Chemistry*, 52(7), 703–706 (in Russian).
- [24] Federal Agency on Technical Regulating and Metrology (1990) [Aluminium casting and wrought alloys. Methods for determination of scandium](GOST 11739.25-90), Moscow, USSR: Izdatelstvo standartov (in Russian) <https://upload-dd3a096b86c38e430c9a800274739224.hb.bizmrg.com/iblock/268/2685b32c277d185ba6620de7f09c3a2f/19291.pdf>