

УДК 543.4+546.723+549.66

Ж.М. АРСТАМЯН

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА РОДАМИНОМ 6Ж В СИЛИКАТАХ И СПЛАВАХ

Изучено взаимодействие хлоридного анионного комплекса железа(III) с основным красителем - родамином 6Ж. Установлены оптимальные условия образования и экстракции ионного ассоциата, как в солянокислой, так и в сернокислой средах.

Метод успешно применен для определения железа в природных силикатах, никелевых и медных сплавах.

Для определения микроколичеств железа в силикатах и сплавах ранее нами были применены основные красители трифенилметанового [1,2], тиазинового [3] и других рядов [4,5]. Метод с применением красителя ксантенового ряда - пиронина Ж отличается чувствительностью ($\epsilon=1,16 \cdot 10^5$; $C_{\text{min},95}=0,014$ $\mu\text{кг}/\text{мл}$) и избирательностью [4].

Настоящая работа посвящена разработке метода определения железа еще одним представителем ксантенового ряда - родамином 6Ж (Р6Ж).

Экспериментальная часть. Запасной раствор железа(III) готовили растворением навески препарата $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 6 н HCl . Титр раствора устанавливали меркуроредуктометрически [6]. Рабочие растворы получали разбавлением запасного раствора 6 н HCl или 11 н H_2SO_4 . Раствор красителя готовили по навеске препарата марки "для микроскопии" в воде. Оптическую плотность экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-16.

Для установления оптимальных условий образования и извлечения ионного ассоциата железа(III) с Р6Ж исследования проводились в зависимости от основных факторов как в солянокислой, так и в сернокислой средах. Так, были испробованы различные органические растворители и их бинарные смеси. Лучшими экстрагентами являются смесь бутилацетата с четыреххлористым углеродом (3:1) (I) и толуол (II). Последний лишь в незначительной степени экстрагирует простую соль красителя.

Исследовано влияние кислотности водной фазы на экстракцию железа(III). Установлено, что максимальное значение оптической плотности (ОП) ионного ассоциата наблюдается при 6-8 н HCl (рис. 1, кр.1,2) и 9-13 н H_2SO_4 (рис.1, кр.3,4). В сернокислой среде экстракцию железа(III) проводили в присутствии NaCl . Оптимальная концентрация NaCl составляет 1,6-1,7 М. При дальнейшем повышении

хлор-иона ОП "холостого раствора" увеличивается, а ионного ассоциата — уменьшается. Аналогичное изменение ОП наблюдается при повышении концентрации красителя больше $1,3 \cdot 10^{-4}$ - $2,6 \cdot 10^{-4}$ М (I) и $2,6 \cdot 10^{-4}$ - $3,45 \cdot 10^{-4}$ М (II). Максимум светопоглощения экстрактов наблюдается при длине волны $\lambda=525$ - 535 нм. Экстракционное равновесие создается за 1 мин. ОП экстрактов остается постоянной в течение 25 ч. Методом повторной экстракции установлен фактор извлечения: $R=0,95$. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при концентрациях железа: $0,1$ - $5,0$ мкг/мл (I) и $0,04$ - $7,0$ мкг/мл (II). На основании данных калибровочного графика рассчитан коэффициент молярного погашения: $\bar{\epsilon}_{530}=1,12 \cdot 10^5$ (I) и $\bar{\epsilon}_{530}=4,2 \cdot 10^4$

(II). Предел обнаружения, рассчитанный по 3 σ -критерию, составляет $0,062$ мкгFe/мл(I) и $0,021$ мкгFe/мл(II). Методами Асмуса (рис.2) и сдвига равновесия установлено, что молярное отношение анионного комплекса железа(III) $[\text{FeCl}_4]^-$ к катиону красителя равно 1:1. Оп-

ределению 2 мкг железа не мешают $7 \cdot 10^4$ -кратные количества Ca, $2,4 \cdot 10^4$ -кратные Ni, $1,56 \cdot 10^4$ -кратные Mg, $1,4 \cdot 10^4$ -кратные NO_3^- , $8 \cdot 10^3$ -кратные Sr, $1,4 \cdot 10^3$ -кратные Ce(III), Mn (I) и (II), а также $1,17 \cdot 10^3$ -кратные Co, $1,03 \cdot 10^3$ -кратные Al, Cd, $1,4 \cdot 10^3$ -кратные Pb (I), $2,54 \cdot 10^3$ -кратные Mn, $2,34 \cdot 10^3$ -кратные Co (II). Мешают Cu, Sb, Ce(IV), V(I,II) и Pb, Al, Cd, Zn, Sr(II).

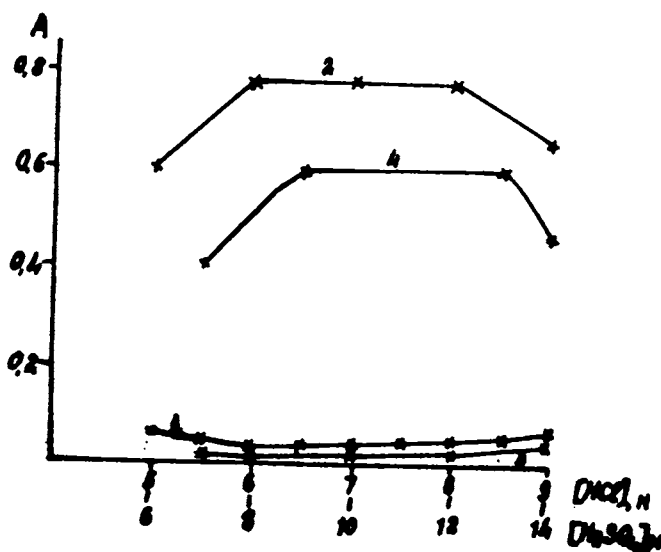


Рис. 1. Зависимость оптической плотности экстрактов ионного ассоциата железа(III) с РБЖ от кислотности водной фазы: 1,2(I), 3, 4(II). $[\text{Fe(III)}]^- = 3,57 \cdot 10^{-4}$ М; $b=0,3$ см, $\lambda=530$ нм.

На основании полученных данных разработана методика определения железа и применена к природным силикатам, никелевым и медным сплавам.

Определение железа в силикатах. Навеску силиката (0,1 г) сплавляют с 1 г Na_2CO_3 и 0,5 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в платиновом тигле, до получения прозрачного плава. Последний растворяют при нагревании в 7,0 н HCl , раствор переносят в 25 мл мерную колбу, доливают до метки 7,0 н HCl .

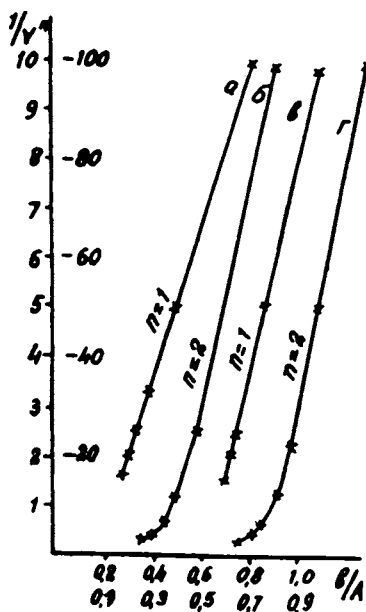


Рис. 2. Определение мольного отношения хлоридного анионного комплекса железа(III) и катиона Р6Ж в ионном ассоциате методом прямой линии Асмуса: а, б (I), в, г (II).

В делительной воронке к аликвотной части раствора (1 мл) приливают 7,0 н HCl или 11 н H₂SO₄ до конечного объема водной фазы 4,5 мл, к сернокислому раствору добавляют 0,5 г NaCl, затем приливают по 0,6 мл (I) и 0,8 мл (II) 0,1%-ного раствора Р6Ж, 5 мл смеси бутилацетата с четыреххлористым углеродом 3:1 (I) или 5 мл толуола (II). После минутного встряхивания отделяют и измеряют оптическую плотность органического слоя на спектрофотометре СФ-16 при $\lambda=530$ н.м., $b=0,1$ см. Процентное содержание железа определяют по формуле

$$\%Fe = \frac{C_{Fe} \cdot 10^{-6} \cdot W \cdot 100}{g \cdot V},$$

где C_{Fe} - содержание железа в аликвотной части раствора (мкг), W - общий объем раствора (мл), V - объем аликвотной части раствора (мл), g - навеска пробы (г).

Результаты приведены в таблице.

Определение железа в никелевых сплавах. Навеску сплава (0,1г) растворяют в 5-7 мл царской водке при нагревании. Приливают 3-5 мл H₂SO₄ (1:1), раствор выпаривают до появления паров SO₃. Остаток охлаждают, растворяют при нагревании в 7,0 н HCl или 11 н H₂SO₄* раствор переносят в 25 мл мерную колбу, доливают до метки

* Предварительно отделяют железо от мешающих ионов в виде Fe(OH)₃.

тех же кислот.

В делительной воронке в аликвотной части раствора (1 мл) определяют железо по вышеописанной методике. Результаты приведены в таблице.

Определение железа в силикатах и сплавах ($P=0,95$, $n=6$)

Объект	Среда	Железо. %		\bar{c}_x , мкг	$S_r \cdot 10^{-2}$	$\pm t_{\alpha} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$, мкг
		Взято*	Найдено			
силикат	HCl	0.30	0.29	11,62	1,1	0.06
		0.31	0.30	12,0	0,34	0.06
никеле- вый сплав	HCl	0.23	0.22	8,8	2,0	0.10
		0.35	0.345	13,8	2,0	0.11
	H ₂ SO ₄	0.23	0.225	8,96	2,3	0.25
		0.34	0.33	13,36	1,8	0.16
медный сплав	HCl	0.127	0.129	10,30	0,7	0.11 без отд. свинца
		0.058	0.060	4,78	1,8	0.10
	HCl	0.126	0.130	10,45	0,95	0.16 с отд.
		0.061	0.059	4,76	1,8	0.11 свинца
медный сплав	H ₂ SO ₄	0.065	0.061	4,90	1,53	0.35 с отд.
		0.130	0.133	10,62	0,75	0.22 свинца

* Определение железа проводили сульфосалицилатным методом [7].

Определение железа в медных сплавах. Навеску сплава (0,2 г) растворяют в 5 мл азотной кислоты ($d=1,4$) при нагревании, затем приливают 50 мл воды, нагревают до 70-80°C, через час фильтруют (для выделения метаоловянной кислоты). К фильтрату добавляют 0,5 г NH₄Cl, нагревают до 60-70°C, приливают по каплям NH₄OH до слабого запаха аммиака. Осадок фильтруют, промывают 3-4 раза горячей водой, растворяют на фильтре в горячей 7,0 н HCl или 11 н H₂SO₄ и в 25 мл мерной колбе доливают до метки кислот тех же концентраций. В аликвотной части раствора (1 мл) продолжают определение железа по вышеописанной методике. Результаты приведены в таблице.

Сопоставляя полученные данные по определению железа роданином 6Ж в солянокислой (I) и сернокислой (II) средах, установили, что в (I) случае метод более чувствителен и избирателен. Так, определение железа в силикатах и никелевых сплавах проводилось без предварительного отделения его от мешающих ионов, а при ана-

* В сернокислой среде свинец мешает (отн.ощ. около 20%), поэтому после выделения олова к раствору приливают 4 мл H₂SO₄ (1:1), раствор выпаривают до прекращения выделения паров SO₃, приливают 50 мл воды, нагревают до кипения, через 5-6 ч или на следующий день фильтруют (синяя лента). К фильтрату добавляют 0,5 г NH₄Cl, далее продолжают по методике определения железа в медном сплаве.

лизе медного сплава не требуется отделение свинца, что сокращает ход анализа на один день. Требуется также низкая концентрация красителя. Однако интервал кислотности водной фазы и границы подчиняемости закону Бера сравнительно низкие. Во (II) случае метод менее чувствителен и избирателен, требуется большая концентрация красителя. Однако интервал кислотности водной фазы и границы подчиняемости закону Бера сравнительно широкие.

Кафедра аналитической химии

Поступила 1.11.1989

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Арстамян Ж.М. Экстракционно-абсорбциометрическое определение железа бриллиантовым зеленым. - Уч.зап.ЕГУ, 1982, №1, с.115.
2. Арстамян Ж.М. Экстракционно-абсорбциометрическое определение железа кристаллическим фиолетовым и малахитовым зеленым в силикатных материалах. - Уч.зап.ЕГУ, 1983, №1, с.99.
3. Арстамян Ж.М. Экстракционно-абсорбциометрическое определение железа метиленовым голубым в силикатных материалах. - Уч.зап. ЕГУ, 1984, №1, с.104.
4. Арстамян Ж.М., Манасян Л.М. Экстракционно-абсорбциометрическое определение железа пиронином Ж. - Уч.зап.ЕГУ, 1987, №1, с.99.
5. Арстамян Ж.М. Экстракционно-абсорбциометрическое определение железа сафранином Т. - Уч.зап.ЕГУ, 1988, №2, с.82.
6. Тараян В.М. Меркуроредуктометрия. Ер., 1980, с.49.
7. Никитина Е.И. Ускоренные полумикрохимические методы анализа металлов и сплавов. М.:Госхимиздат, 1956, с.170.

Ժ.Մ.ԱՐՏԱՄՅԱՆ

ԵՐԿԱԹԻ ԷՔՏՐԱԿՆԱԿՑԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՌՈԴԱՄԻՆ ԵՋ-ՈՎ ՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐՈՒՄ և ՀԱՄԱՁՈՒՎԱԾՔՆԵՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո մ

Հետազոտվել է երկաթի քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը ռոդամին ԵՋ-ի հետ: Հաստատվել են իոնական ասոցիատի լուծահանման օպտիմալ պարամետրերը՝ ջրային ֆազի թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, լուծահանման ընտրողականությունը և այլն:

Երկաթի որոշման համար առաջարկված եղանակը կիրառվել է սիլիկատներում և նիկելի ու պղնձի համաձուլվածքներում երկաթի միկրոքանակների որոշման համար:

Zh. M. ARSTAMYAN

EXTRACTIVE-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF IRON BY RHODAMINE 6G IN SILICATES AND ALLOYS.

SUMMARY

Rhodamine 6G has been applied for determination of microgram amounts of iron in hydrochloric and sulphuric acids medium.

The optimal conditions for extraction were found.

The method is highly selective and sensible in hydrochloric acid medium.

The method was used for determination of iron(III) in natural silicates, nickel and cupric alloys.