

Химия

УДК 543.4+546.723+549.6

Ж. М. АРСТАМЯН

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ЖЕЛЕЗА (III) БРИЛЛИАНТОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

Изучено взаимодействие хлоридного анионного комплекса железа (III) с основным красителем бриллиантовым зеленым. Образующийся ионный ассоциат экстрагируется смесью бутилацетата с дихлорэтаном (1:2). Установлены оптимальные условия экстракции: кислотность водной фазы, концентрации красителя, границы подчиняемости ионного ассоциата основному закону фотометрии, избирательность экстракций, состав ионного ассоциата.

Для определения микроколичеств железа предложены как органические, так и неорганические реагенты [1]. Однако лишь некоторые из них представляют практический интерес. Так, наиболее широко распространенный роданидный метод ($\Sigma=6300$) дает возможность определять следы железа, но точность его мала, и он не избирателен [2, 3]. Метод определения железа с сульфосалициловой кислотой применяется как для общего, так и раздельного определения Fe (III) и Fe (II). Однако метод не чувствителен.

Литературные данные по определению микроколичеств железа основными красителями немногочисленны. Так, известно, что железо (III) в виде хлоридного и бромидного комплекса экстрагируется бензолом из сернокислых растворов в присутствии роданина С и роданина 6Ж [4, 5]. Изучено взаимодействие астразонового голубого 5ГЛ [6], астразонового розового ФГ и бриллиантового крезолового синего [7] с железом, которые использованы для определения железа в минеральных водах.

Настоящая работа посвящена исследованию возможности применения красителя трифенилметанового ряда—бриллиантового зеленого (БЗ) для определения железа (III). Разработанный метод отличается чувствительностью и избирательностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Раствор железа (III) готовили растворением навески $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 6н НСl. Титр запасного раствора устанавливали меркуроредуктометрическим методом [8].

Раствор красителя готовили из продажного реактива марки «ч. д. а.». Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-4А.

Были испытаны различные растворители и их смеси: донорноактивные или их смеси с инертными растворителями, а также инертные ра-

створители или их смеси с растворителями, обладающими высокой диэлектрической проницаемостью и малой сольватирующей способностью.

Опыты показали, что лучшим экстрагентом является смесь (1:2) бутилацетата с дихлорэтаном. Максимум светопоглощения полученного экстракта наблюдается при длине волны $\lambda = 625-635$ нм (рис. 1).

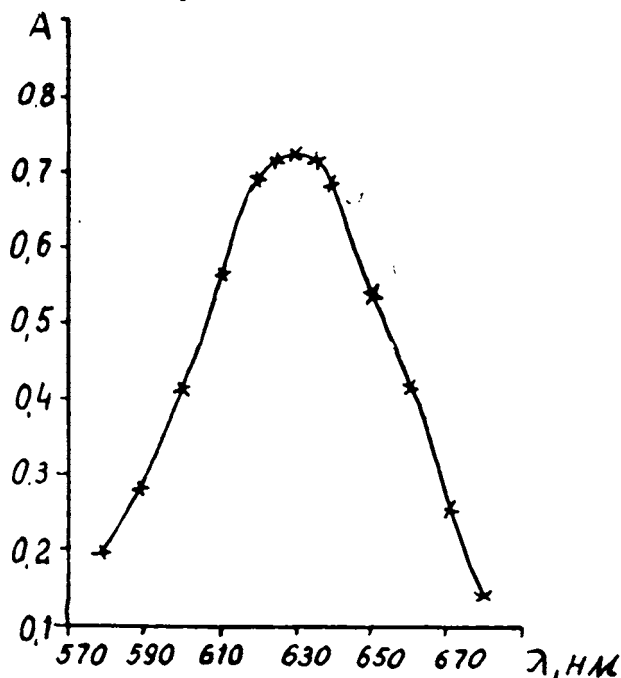


Рис. 1. Спектр поглощения экстрактов ионного ассоциата железа (III): $[\text{Fe (III)}] = 3,14 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $v = 0,3$ см.

Исследование экстракции железа в зависимости от кислотности среды показало, что при повышении кислотности до 6н HCl, оптическая плотность ионного ассоциата ($A_{\text{ас}}$) увеличивается, а «холостого» ($A_{\text{хол}}$) — уменьшается. При дальнейшем повышении кислотности $A_{\text{ас}}$ падает, а $A_{\text{хол}}$ — сохраняется постоянной (рис. 2). Железо (III) почти полностью экстрагируется однократной экстракцией в присутствии $4,2 \cdot 10^{-4}$ — $5,16 \cdot 10^{-4} \text{M}$ красителя. Дальнейшее увеличение концентрации красителя приводит к повышению $A_{\text{хол}}$. Экстракционное равновесие создается в течение 2 минут. Окрашенные экстракты устойчивы во времени (5 ч) и подчиняются основному закону фотометрии при содержании 0,20—4,16 мг Fe/мл.

Рассчитанная по 3S критерию нижняя граница определяемых содержаний $C_{\text{min } 0,95}$ равна 0,035 мг Fe/мл. На основании данных калибровочного графика было рассчитано среднее значение молярного коэффициента поглощения: $\sum_{630 \text{ нм}} = 7,6 \cdot 10^4 \pm 400$. Молярное отношение хлоридного анионного комплекса железа (III) и катиона красителя в ионном ассоциате было установлено методами изомолярной серии (рис. 3, А) и прямой линии Асмуса (рис. 3, Б), и оно равно (1:1). Исследовано влияние различных ионов на экстракцию железа. Определению 2,5 мг железа не мешают $5,4 \cdot 10^4$ -кратные количества алюминия, $5,0 \cdot 10^4$ -вольфрама, $4,3 \cdot 10^4$ -сурьмы, $1,0 \cdot 10^5$ -ванадия, $4,0 \cdot 10^4$ -свинца,

$3,0 \cdot 10^4$ -нитрат иона, $9,0 \cdot 10^3$ -кобальта, никеля $5,4 \cdot 10^3$ -магния, $4,8 \cdot 10^3$ -кадмия, $2,9 \cdot 10^3$ -церия, $2,2 \cdot 10^3$ -теллура, $1,5 \cdot 10^3$ -кальция.

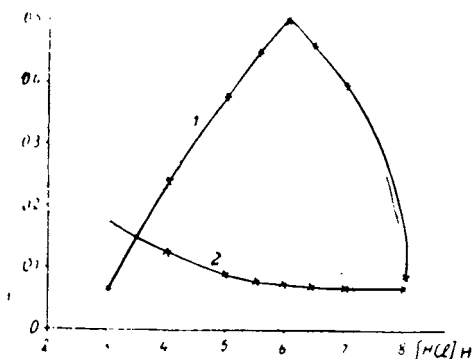


Рис. 2. Зависимость оптической плотности экстрактов хлорферрата БЗ от кислотности водной фазы: $[Fe(III)] = 3,14 \cdot 10^{-3} M$, $v = 0,3$ см, $\lambda = 630$ нм. 1. ИА, 2. «хол».

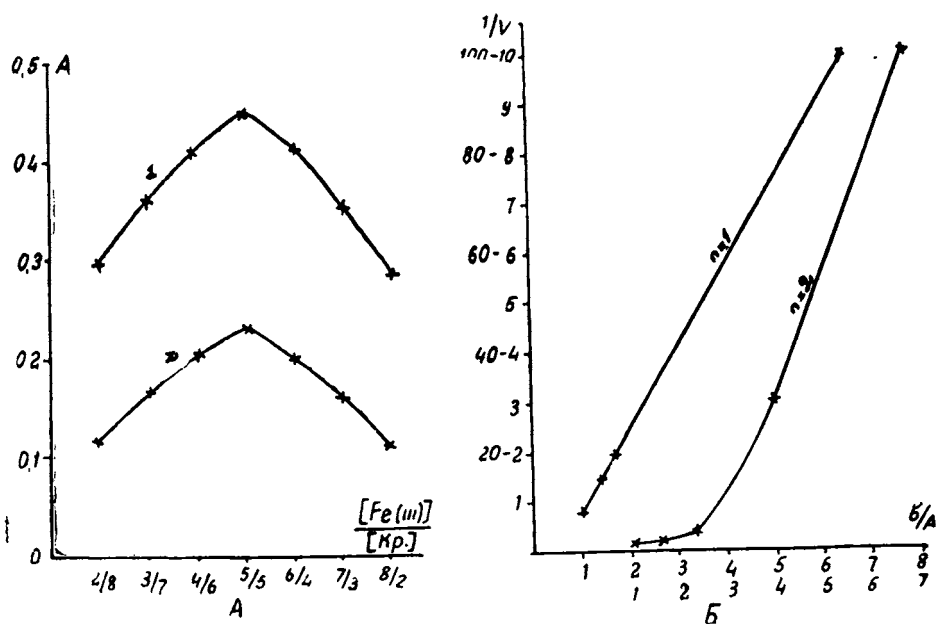


Рис. 3. Определение мольного отношения хлоридного анионного комплекса железа (III) и катиона красителя в ионном ассоциате.
 А—методом изомольярных серий. Общая мольная концентрация: $4,62 \cdot 10^{-3} M$ (кр. 1), $2,31 \cdot 10^{-3} M$ (кр. 2).
 Б—методом прямой линии Асмуса.

Мешают золото (III) и большие количества кремния ($>0,5\%$), т. е. метод отличается высокой избирательностью.

Ход анализа. Навеску пробы (0,1—0,5 г) сплавляют в платиновых тиглях с 3 г смеси безводной буры и соды (2:1) до получения прозрачного плава. Последний растворяют в 6н HCl, раствор переносят в 50 мл мерную колбу* и доливают до метки 6 н HCl.

* При получении мутного раствора следует его отфильтровать.

К аликвотной части раствора в делительной воронке добавляют 1 мл 0,1%-ного раствора БЗ, 5 мл смеси бутилацетата с дихлорэтаном (1:2), экстрагируют 2 мин, органическую фазу отделяют и измеряют ее оптическую плотность на спектрофотометре СФ-4А при длине волны $\lambda=630$ нм ($b=0,1$ см). Результаты приведены в таблице.

Таблица

Правильность результатов анализа
($n=6$, $P=0,95$, $m'=0,04$)

Железо, %		\bar{C}_x мкг	$\pm t_{\alpha} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$, мкг	$\pm t_{\alpha} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$, % · 10 ⁻⁴	S _r
взято	найдено				
0,0390	0,0388	15,53	0,437	1,1	0,027
0,0280	0,0291	11,66	0,217	5,5	-0,018
0,0155	0,0153	6,11	0,218	5,5	-0,034

Кафедра аналитической химии

Поступила 28.07.1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Шарло Г. Методы аналитической химии. ч. 2, М.: Химия, 1969, с. 771.
2. Kasiura K. Фотометрический анализ следов примесей в индии.—Chem. anal. (Polska), 1968, т. 13, с. 849. РЖХ 5Г150 (1969).
3. Горюшина В. Г., Малютина Т. И. Спектрофотометрические методы в анализе чистых веществ—В сб. Успехи аналитической химии, М.: Наука, 1974, с. 171.
4. Блюм И. А. Экстракционно-фотометрические методы анализа. М.: Наука, 1970, с. 125.
5. Imai H. Photometric determination of iron (III) with rhodamine B.—Technol. Repts Kansai Univ., 1962, №4, с. 59. РЖХ 24Г114 (1963).
6. Constantinescu Gh. С. Спектрофотометрическое изучение цветной реакции основных красителей с ионами металлов. Реакция астразонового голубого 5ГЛ с железом (III).—Bul. Inst. politechn. Jasi, 1972, sec. 2, т. 18, с. 121. РЖХ 20Г68 (1973).
7. Patrodescu G. Tasca A., Cojocoru M., Экстракционно-фотометрический метод определения железа в минеральных водах—Rev. Chim. (RSR) 1974, т. 25, с. 328. РЖХ 21Г194 (1974).
8. Тараян В. М. Меркуроредуктометрия. Ереван: 1980, с. 49.

Ճ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ

ԵՐԿԱԹԻ (III) ԷԷՍՏՐՎԱԿՑԻՈՆ-ԱԲՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
ՇՈՂԱԿԵՅԱ ԿԱՆԱԶՈՎ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրվել է երկաթի քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը շողակնյա կանաչի հետ: Առաջացած իոնական սսոցիատը լուծահանվում է դիքլորէթանի և բութիլացետատի 1:2 հարաբերությամբ խառնուրդով:

Հաստատվել են լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ միջավայրի թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, լուծահանման ընտրողականությունը: