

## ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ АЛЮМИНИЯ В ДВУОКИСИ ТИТАНА

В. А. МАЛЕВАННЫЙ, Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК\*)

(Представлена кафедрой аналитической химии)

В настоящее время для колориметрического определения алюминия ряд авторов применяет новый реактив — ксиленоловый оранжевый. Впервые этот реактив был применен Отомо Макото [1] для опре-

Таблица 1

Сводка литературных данных об условиях определения алюминия  
с ксиленоловым оранжевым

| Автор,<br>литер.<br>ссылка                     | Состав<br>комплекс-<br>са | Опти-<br>мальный<br>рН | Время об-<br>разования<br>комплекса | Молярный<br>коэффици-<br>ент погашения,<br>$\text{см}^2/\text{ммоль}$ | Опти-<br>мальная<br>длина<br>волны,<br>$\text{ммк}$ | Мешающие<br>ионы                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|------------------------------------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Отото Ма-<br>кото, [1]                         | смесь<br>1:1<br>и<br>1:2  | 3,4                    | 10 мин.<br>при<br>100°C             | $2,11 \cdot 10^4$                                                     | 536                                                 | $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Ti}^{4+}$ , $\text{V}^{5+}$ ,<br>$\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Th}^{4+}$ ,<br>$\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ ,<br>$\text{Nd}^{3+}$ , $\text{La}^{3+}$ , $\text{Ce}^{3+}$ ,                                                                                                        |
| Б. Будешин-<br>ский, [2]                       | 2:2                       | 2,28                   | 60 мин.<br>при<br>20°C              | $1,53 \cdot 10^4$                                                     | 555                                                 | $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{V}^{5+}$ , $\text{Th}^{4+}$ ,<br>$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Nb}^{5+}$ ,<br>$\text{Se}^{3+}$ , $\text{In}^{3+}$ , $\text{Ti}^{4+}$ ,                                                                                                                                                                    |
| Н. Тихо-<br>нов, [3]                           | —                         | 3,0                    | —                                   | —                                                                     | 555                                                 | $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Mo}^{2+}$ ,<br>$\text{La}^{3+}$ , $\text{Ce}$ , $\text{Pr}$ ,<br>$\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ ,<br>$\text{Be}^{2+}$ , $\text{Ga}$ , $\text{Cr}^{3+}$ ,<br>$\text{Bi}^{3+}$ , $\text{In}^{3+}$ , $\text{Ti}^{4+}$ ,<br>$\text{Th}^{4+}$ , $\text{V}^{5+}$ , $\text{Zr}^{4+}$ |
| М. К. Ахме-<br>ди,<br>Э. Л. Глу-<br>щенко, [4] | 1:1                       | 3,4                    | —                                   | $3,18 \cdot 10^4$                                                     | 550                                                 | —                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |

\*) В выполнении экспериментальной части принимали участие К. И. Банокина и В. А. Шумина.



деления алюминия в чистых солях и несколько позднее Будишинским для определения алюминия в соединениях урана [2].

Оба автора дают противоречивые характеристики комплекса ксиленолового оранжевого с алюминием и несовпадающие рекомендации по условиям проведения реакции. Не внесли ясность в этот вопрос и статьи Тихонова [3] и Ахмеди [4]. Все рекомендации этих авторов сведены в табл. 1. Учитывая этот разнобой, мы провели работу по изучению оптимальных условий определения алюминия с ксиленоловым оранжевым.

Для работы применялись следующие растворы и оборудование: ксиленоловый оранжевый фирмы «Хемапол», (ЧССР) концентрация —  $10^{-3}$  м. Исходный раствор алюминия готовился из металлического алюминия, содержащего 99,9% основного вещества. Титр стандартного раствора устанавливался весовым аммиачным методом. Разбавленные растворы с концентрацией  $10^{-3}$  М готовились в день применения путем соответствующего разбавления исходного стандартного раствора. Буферные растворы готовились по прописи Бабко [5]. Контрольные проверки pH проводились при помощи «Мультископа 5» (фирма Laboratorni pristroje, ЧССР) со стеклянным электродом. Оптическая плотность растворов замерялась на спектрофотометре СФ-10.

### Экспериментальная часть

Для выбора оптимальной кислотности растворов была изучена зависимость оптической плотности растворов комплекса ксиленоловый оранжевый — алюминий в диапазоне  $\text{pH} = 1-11$  при 10-кратном избытке реактива. На рис. 1 показана зависимость оптической плотности комплекса алюминия с ксиленоловым оранжевым от pH раствора. Концентрация алюминия —  $10^{-3}$  М, концентрация реактива —  $10^{-2}$  М, объем раствора — 25 мл, толщина слоя — 50 мм,  $\lambda = 556$  мкм, раствор сравнения — раствор реактива.

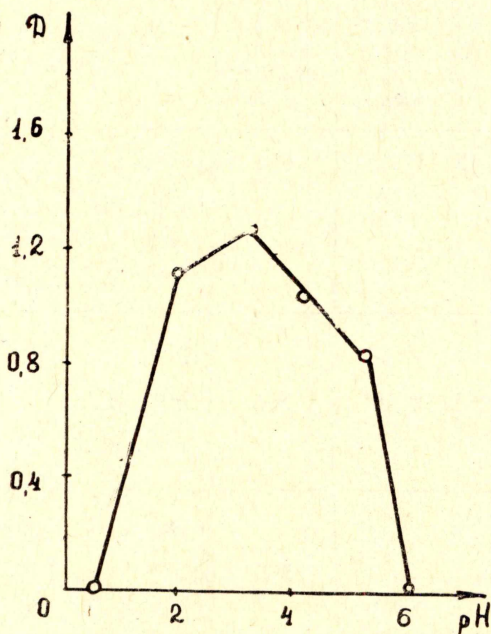


Рис. 1. Зависимость оптической плотности комплекса алюминия с ксиленоловым оранжевым от pH раствора.

$C_{\text{Al}} = 10^{-3}$  М,  $C_{\text{R}} = 10^{-2}$  М,  $V = 25$  мл,  $l = 50$  мм,  $\lambda = 556$  мкм, раствор сравнения — реактив

Как видно из графика, оптическая плотность достигает своего максимума при  $\text{pH} = 3,3 \pm 0,2$ . При рекомендуемой Будишинским [2] кислотности, равной 2,28 единиц pH, оптическая плотность комплекса не достигает своего максимального значения, что приводит к значительной потере чувствительности.

На рис. 2 показаны спектрофотометрические кривые реактива в кислой и щелочной средах и его комплекса с алюминием. Концентрация Al —  $10^{-3}$  М, концентрация реактива —  $10^{-3}$  М, объем раствора — 25 мл, толщина

слоя — 3 мм, pH раствора — 3,2, раствор сравнения — вода.

Как видно из графика, ксиленоловый оранжевый обладает очень большой контрастностью ( $\Delta\lambda = \lambda_{\text{MeR}} - \lambda_{\text{HR}}$ ), равной 114 мкм. Такая



высокая контрастность реактива является его несомненным преимуществом.

Из литературных данных известно, что комплекс алюминия с ксиленоловым оранжевым образуется очень медленно. Наши опыты по-

Таблица 2

Устойчивость нагретого раствора комплекса алюминия с ксиленоловым оранжевым во времени

| № замера | Время от момента нагрева в часах | Оптическая плотность |
|----------|----------------------------------|----------------------|
| 1        | 0                                | 1,22                 |
| 2        | 0,25                             | 1,20                 |
| 3        | 0,50                             | 1,18                 |
| 4        | 1,00                             | 1,18                 |
| 5        | 2,00                             | 1,11                 |
| 6        | 3,50                             | 1,11                 |
| 7        | 24,00                            | 1,56                 |

казали, что нагревание раствора до кипения резко ускоряет достижение максимальной оптической плотности. Однако при длительном стоянии плотность уменьшается.

Определение состава комплекса проводилось по методу Остромысленского—Жоба. На рис. 3 показан график изомолярной серии при  $pH = 3,2$ . Концентрация алюминия —  $10^{-3}$  М, концентрация реактива —  $10^{-3}$  М, объем раствора — 25 мл, толщина слоя — 3 мм, раствор сравнения — вода.

Как видно из графика, соотношение коэффициентов в реакции образования комплекса равно 1:1. Отмеченный Макото [1] комплекс состава 1:2 при  $pH = 3,3$  нами не обнаружен. Молярный коэффициент погашения, рассчитанный по данным изомолярной серии и по методу насыщения, равен  $3,01 \cdot 10^4$  ммоль $^{-1}$ см $^2$ . Это говорит о высокой чувствительности ксиленолового оранжевого к алюминию. Относительная разность молярных коэффициентов погашения комплекса и реактива (фотометрическая чувствительность по А. К. Бабко) найдена равной  $3 \cdot 10^2$ . Молярный коэффициент погашения реактива при длине волны 555 мкм равен  $10^2$  ммоль $^{-1}$ см $^2$ . Абсолютная разность молярных коэффициентов погашения ( $\Delta \epsilon$ ) для ксиленолового оранжевого равна  $3 \cdot 10^4$ . Спектрофотометрическая чувствительность реактива к алюминию равна 0,023 мкг/см $^2$ .

Полученные результаты говорят о том, что ксиленоловый оранжевый является одним из лучших реактивов на алюминий. Определить константу нестойкости полученного комплекса методом Бабко нам не удалось. Однако ориентировочно эту величину определить можно, исходя из следующего наблюдения: при прибавлении к раствору комплекса

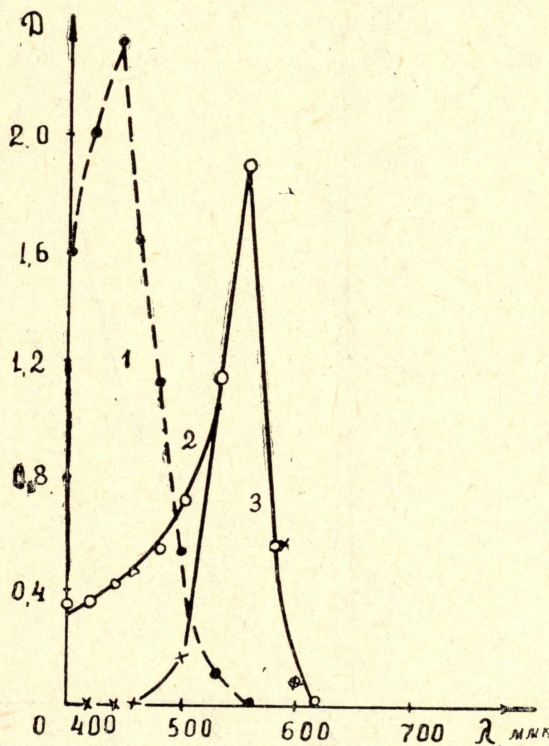


Рис. 2. Спектрофотометрические кривые реактива и его комплекса с алюминием. 1 — реактив, 2 — реактив и комплекс Al. 3 — комплекс Al.  $C_{Al} = 10^{-3}$  М,  $C_{R} = 3$  М,  $V = 25$  мл,  $l = 3$  мм,  $pH = 3,2$ . Раствор сравнения — вода



водного раствора трилона Б разрушение комплекса протекает очень медленно. Это говорит о том, что константы нестойкости алюминиевых комплексов с ксиленовым оранжевым и трилоном Б сравнительно близки и, вероятно, выражаются величинами одного и того же порядка.

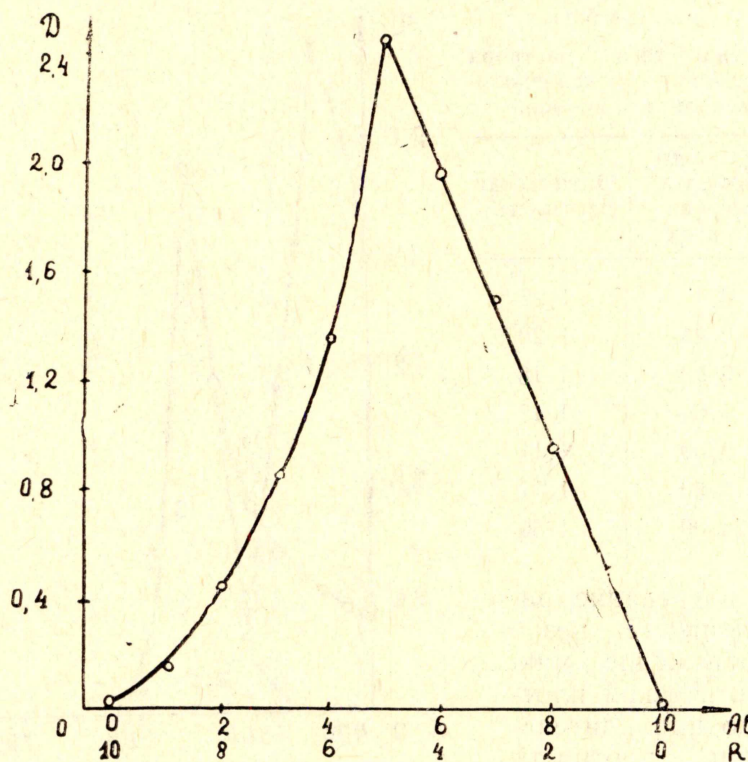


Рис. 3. Определение состава комплекса методом Остро-мысленского—Жоба.  $C_{Al} = 10^{-3}$  М,  $C_R = 10^{-3}$  М,  $V = 25$  мл,  $l = 3$  мм,  $pH = 3,2$ . Раствор сравнения — вода

По данным [6], силовой показатель комплекса алюминия с трилоном Б, т. е. отрицательный логарифм его константы диссоциации, равен 16, 13. Очевидно, что и силовой показатель комплекса алюминия с ксиленоловым оранжевым близок к этой величине.

Литературные данные о специфичности реактива при  $pH$  3—3,5 приведены в табл. 1. Двухвалентное железо с ксиленоловым оранжевым в реакцию не вступает, что позволяет в необходимых случаях маскировать железо тиогликолевой кислотой.

С учетом результатов изучения свойств комплекса алюминия с ксиленоловым оранжевым нами разработан метод определения алюминия с этим реактивом в конденсаторной двуокиси титана. Анализ выполняется следующим образом: навеску двуокиси титана весом 0,1000 г помещают в серебряный или никелевый тигель. Анализируемый продукт предварительно должен быть тщательно просушен при  $110^\circ C$  до постоянного веса. В тигель прибавляют 3,0 г сухого едкого кали, содержимое тщательно перемешивают и нагревают на плитке с открытой спиралью для удаления воды, присутствующей в едкой щелочи. После полного расплавления всей щелочи тигель помещают в муфельную печь, нагревают в течение одного часа при  $700^\circ C$ , охлаждают и его содержимое выщелачивают кипящей водой. Полученную суспензию фильтруют в мерную колбу емкостью 250 мл, осадок на фильтре промывают 4—6 раз кипящей водой и отбрасывают. Содержимое колбы охлаждают до комнатной



температуры, доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Для определения алюминия из полученного раствора берут аликвот, равный 50 мл, переносят его в мерную колбу емкостью 250 мл, затем последовательно прибавляют 1 каплю 0,01%-ного раствора тропеолина ОО, и по каплям концентрированную соляную кислоту до появления красной окраски раствора. Избыток кислоты осторожно нейтрализуют 5%-ным раствором едкого кали до перехода окраски в слабо заметный желтый цвет. Затем в колбу прибавляют 50 мл буферного раствора с рН 3,2÷3,3 и 10 мл 0,1%-ного раствора ксиленолового оранжевого. Раствор перемешивают, нагревают на электрической плитке до кипения, охлаждают до комнатной температуры, доводят до метки буферным раствором и тщательно перемешивают. Полученный окрашенный раствор фотометрируют на фотоколориметре ФЭКН-57 на фоне реактива при зеленом светофильтре с максимумом пропускания в 555 мкм. Расчет результатов анализа проводят по калибровочной кривой. Данные для построения калибровочного графика получают при тех же условиях и в соответствии с инструкцией, приложенной к прибору.

### Приготовление буферного раствора с рН 3,2÷3,3

75,85 г гликоколя и 50,50 г кристаллического хлористого натрия растворяют и доводят в мерной колбе до 1 л водой. Из полученного 1 N раствора гликоколя отбирают 90 мл и переносят в другую литровую мерную колбу, добавляют 10 мл 1 N раствора HCl, доводят дистиллированной воды до метки и тщательно перемешивают. рН полученного буферного раствора проверяют на рН-метре.

Проверка точности метода была проведена путем анализа искусственных смесей. Полученные данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты проверки разработанного метода на искусственных смесях

| № опыта | Алюминия, г |         | Ошибка определения |                 |
|---------|-------------|---------|--------------------|-----------------|
|         | взято       | найдено | абсолютная, г      | относительная % |
| 1       | 0,00128     | 0,00120 | —0,00008           | —6,2            |
| 2       | 0,00422     | 0,00412 | —0,00010           | —2,3            |
| 3       | 0,00115     | 0,00107 | —0,00008           | —6,9            |
| 4       | 0,00737     | 0,00725 | —0,00012           | —1,6            |

Как видно из полученных результатов, точность определения алюминия в конденсаторной двуокиси титана соответствует обычной точности фотометрического анализа.

### Выводы

1. Найденны оптимальные условия для фотометрического определения алюминия с ксиленоловым оранжевым.

2. Изучены основные аналитические характеристики комплекса алюминия с ксиленоловым оранжевым: молярный коэффициент погашения



шения, фотометрическая и спектрофотометрическая чувствительность, контрастность и устойчивость комплекса во времени.

3. Предложен метод определения алюминия в конденсаторной двуокиси титана с ксиленоловым оранжевым.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Otomo Makoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 809, 1963.
  2. Б. Будешинский. Журнал аналитической химии, 18, 1071, 1963.
  3. В. Н. Тихонов. Журнал аналитической химии, 20, 9, 941—946, 1965.
  4. А. К. Бабко. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев. АН УССР, стр. 97, 1955.
  5. М. К. Ахмеди, Э. Л. Глущенко. Журнал неорганической химии, 10, 1, 98—102, 1965.
  6. Р. Пршибил. Комплексоны в химическом анализе, М., Изд. иностр. литературы, стр. 63, 1960.
-