

К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ С ГЕМАТОКСИЛИНОМ

В. А. МАЛЕВАННЫЙ, Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК

(Представлена кафедрой аналитической химии)

В литературе нет единого мнения о возможности колориметрического определения алюминия с гематоксилином. Некоторые авторы [1—6] считают этот реактив одним из основных для определения алюминия, другие [7—8] доказывают, что гематоксилин не пригоден для определения алюминия в черных металлах и их сплавах. В последнем издании монографии Сэндела [9] указано, что гематоксилин, по-видимому, уступает всем остальным реактивам на алюминий. В литературе приводятся также противоречивые данные об условиях выполнения реакции и аналитической характеристике реактива. Сводка некоторых литературных данных приведена в табл. 1.

Таблица 1

Сводка литературных данных об условиях определения
алюминия с гематоксилином

Автор, литер. ссылка	Со- став комп- лекса	Оптимальный рН		Макс, оптич. плотность при длине волны, <i>ммк</i>		Молярный коэф. по- гашения, <i>см²/ммоль</i>	Чувст- витель- ность, <i>ммк/см³</i>	Ме- шаю- щие ионы
		образо- вание комплек- са	ста- били- зации	реактива	комп- лекса			
F. D. Snell S. F. Snell [2]	—	8,2	4,5	—	—	—	—	Fe ³⁺
Е. Б. Сендел [3]	—	7—8,5	4,5	—	540	—	—	Fe ³⁺
Л. А. Молот, И. С. Му- стафин, Н. С. Фру- лина. [7]	1 : 3	4,8—5,5	—	—	580	1,62 · 10 ⁴	0,1	Fe ³⁺
А. К. Бабко, Т. Н. Назар- чук. [10]	—	—	—	420 в кислой среде, 550 в щелочной	—	—	—	—

С целью решения вопроса о пригодности гематоксилина для фотометрического определения малых количеств алюминия мы провели работу по изучению условий реакции и основных аналитических характеристик реактива и его комплекса с алюминием.

Экспериментальная часть

Для работы были использованы растворы гематоксилина, приготовленные из препарата реактивной квалификации, выпускаемого английской фирмой Lawson Chemical Ltd.

Рабочие растворы алюминия с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ М готовились в день употребления путем разбавления исходного стандартного раствора с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ М. Исходный стандартный раствор готовился из сернокислого алюминия квалификации «х.ч.». Титр раствора проверялся весовым аммиачным методом. Для установления требуемого значения рН применялись буферные смеси Зеренсена [11]. Контрольная проверка рН фотометрируемых растворов производилась на рН-метре «Мультоскоп-5» (ЧССР) со стеклянными электродами. Оптическая плотность растворов измерялась на спектрофотометре СФ-10.

Обсуждение результатов

Влияние рН среды на оптическую плотность алюмогематоксилинового комплекса изучалось в интервале 1,4 ÷ 14. Измерения производились при 620 мкм в кювете с толщиной слоя 50 мм в присутствии 20-кратного избытка реактива после нагревания фотометрируемых растворов на кипящей водяной бане в течение 10 минут. В качестве раствора сравнения применялся нулевой раствор, к которому добавлялись все реактивы в том же количестве и той же последовательности, только без алюминия. Полученные нами данные показаны на рис. 1.

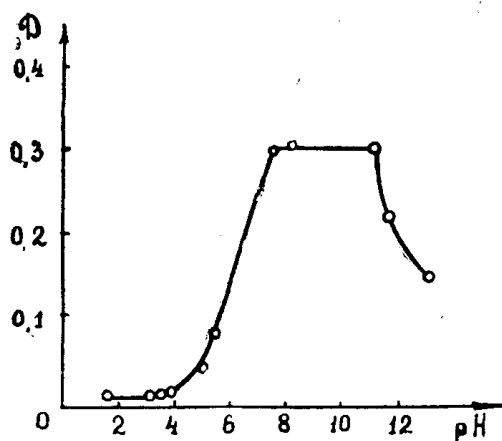


Рис. 1. Зависимость оптической плотности комплекса алюминия с гематоксилином от рН раствора.

$C_{Al} = 5 \cdot 10^{-5}$ М, $C_R = 10^{-3}$ М,
 $V = 25$ мл, $l = 50$ мм, $\lambda = 620$ мкм,
 раствор сравнения — реактив

Из приведенного графика видно, что комплекс алюминия с гематоксилином существует в области рН 4—14 и обладает максимальной оптической плотностью в интервале 7—11. Необходимо отметить, что, как по нашим данным, так и по данным Молот [7], комплекс алюминия с гематоксилином при рН 4,5 в значительной степени разрушается. Это противоречит имеющимся в литературе [3, 4] ре-

комендациям стабилизировать комплекс путем снижения рН раствора до 4,5.

В области рН 7—11 оптическая плотность комплекса практически не зависит от колебаний рН раствора, однако при рН 8 и выше резко ускоряется необратимое окисление гематоксилина в гематейн [10]. Поэтому целесообразно проводить определение при рН 7—7,5.

На рис. 2 приведены полученные нами спектрофотометрические характеристики гематоксилина и его комплекса с алюминием при рН 7. Как видно из графика, раствор реактива имеет два максимума погло-

щения. Первый максимум — при 550 мкм — соответствует максимуму поглощения гематеина (продукта окисления реактива кислородом воздуха [10]). Второй максимум — при 400—450 мкм — соответствует максимуму поглощения неокисленного реактива. При рН 7 максимум поглощения комплекса алюминия с гематоксилином находится при 620 мкм. При измерении оптической плотности в этих условиях достигается максимальная чувствительность реактива. Контрастность окисленного реактива и его комплекса равна 70 мкм. Полученные данные показывают, что рекомендация Сендела [3] проводить фотометрирование комплекса при 540 мкм является ошибочной.

По данным Молот [7], состав комплекса алюминия с гематоксилином, установленный методом насыщения, соответствует 1:3. Полученные нами данные методом Остромысленского—Жоба приведены на рис. 3. Они подтверждают вывод Молота о составе образующегося комплекса.

Молярный коэффициент погашения комплекса алюминия с гематоксилином, рассчитанный из данных изомолярной серии, оказался равным $7,53 \cdot 10^4$ ммоль⁻¹ см². Расчет молярного коэффициента погашения по методу насыщения дал аналогичный результат. По этому показателю следовало бы считать, что гематоксилин должен быть отнесен к чувствительным реактивам на алюминий. Из литературы [7] известно, что

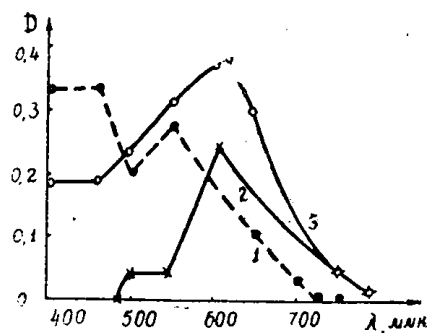


Рис. 2. Спектрофотометрические кривые гематоксилина и его комплекса с алюминием. 1 — окисленный реактив, 2 — комплекс алюминия и избыток реактива, 3 — комплекс алюминия. $C_{Al} = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $C_R = 10^{-3}$ М, $V = 50$ мл, $l = 50$ мм, рН = 7, раствор сравнения — вода

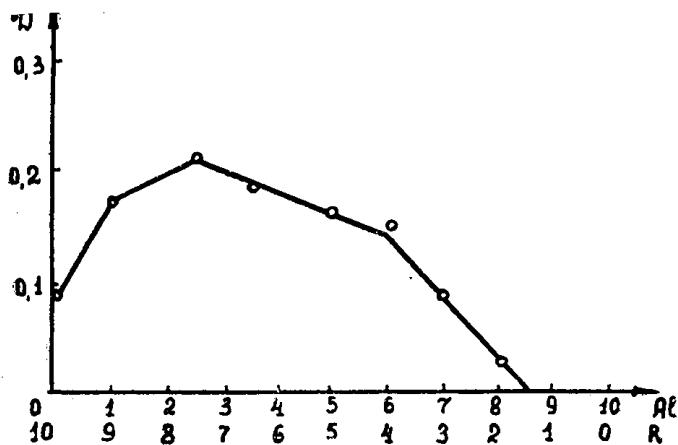


Рис. 3. Определение состава комплекса методом Остромысленского—Жоба. $C_{Al} = 5 \cdot 10^{-5}$ М, $C_R = 5 \cdot 10^{-5}$ М, $V = 50$ мл, $l = 50$ мм, рН = 7, раствор сравнения — вода

молярные коэффициенты погашения комплексов алюминия с алюмином, ализарином и стильбазо такого же порядка и соответственно равны $1,24 \cdot 10^4$; $1,01 \cdot 10^4$ и $1,5 \cdot 10^4$ ммоль⁻¹ см². Однако по величине фотометрической чувствительности (относительной разницы молярных коэффициентов погашения комплекса и реактива) гематоксилин не обладает

особой ценностью. Это связано с высоким значением молярного коэффициента погашения самого реактива при длине волны 620 мкм, равным $2,6 \cdot 10^4 \text{ ммоль}^{-1} \text{ см}^2$. В оптимальных условиях определения алюминия фотометрическая чувствительность равна лишь 2,83. Спектрофотометрическая чувствительность реактива к алюминию, по нашим данным, равна $0,014 \text{ мкг/см}^2$.

Таблица 2

Влияние разбавления на оптическую плотность раствора комплекса алюминия с гематоксилином

№ замера	Кювета с толщиной слоя раствора, мм	Оптическая плотность
1	3	0,25
2	5	0,23
3	10	0,21
4	20	0,16
5	30	0,16
6	50	0,16

Комплекс алюминия с гематоксилином обладает невысокой прочностью. При разбавлении раствора, как это видно из данных табл. 2, его оптическая плотность заметно снижается. Для разбавления взят раствор комплекса с концентрацией по $\text{Al } 10^{-5} \text{ М}$ в присутствии 20-кратного избытка реактива. Расчет константы нестойкости комплекса методом Бабко [12], по данным табл. 2, дал значение, равное $2,4 \cdot 10^{-7}$.

Из литературных данных известно, что оптическая плотность комплекса алюминия с гематоксилином сильно зависит от времени стояния раствора. Нами были поставлены опыты по изучению этой зависимости в оптимальных условиях определения. Полученные данные приведены в табл. 3. Определение проводилось при 20-кратном избытке реактива на фоне раствора реактива. Для изучения зависимости оптической плотности раствора от стояния при 18°С был взят раствор с концентрацией алюминия $5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, после 10-минутного нагрева — раствор с концентрацией алюминия $5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$. Из приведенных данных видно, что оптическая плотность со временем повышается. Однако при хранении свыше 6 часов окраска сильно разбавленных растворов комплекса исчезает.

Для выяснения специфичности гематоксилина в оптимальных условиях его применения были использованы растворы солей ряда металлов с концентрацией катионов, равной 10^{-2} М при 5-кратном избытке реактива. Опыты показали, что при рН 7,5 с гематоксилином реагируют также катионы Ti^{4+} ($\lambda_{\text{max}} = 670 \text{ мкм}$), Cr^{3+} (650 мкм), Mn^{2+} (560 мкм), Ca^{2+} (560 мкм), Fe^{2+} (650 мкм), Fe^{3+} (660 мкм), Cu^{2+} (750 мкм). Комплексы V^{5+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} имеют максимум поглощения в области поглощения самого реактива и на результатах определения алюминия заметно не сказываются. В оптимальных условиях определения алюминия особенно сильно мешают Fe^{3+} , Ti^{4+} , Cu^{2+} и Cr^{3+} .

Полученные результаты показывают, что гематоксилин мало пригоден для определения алюминия в сложных объектах. По своей специфичности он немногим отличается от таких реактивов, как алюминон, ализарин, стильбазо, ксиленоловый оранжевый и метилтимоловый синий. Однако весьма существенным недостатком является то, что он дает окрашенные комплексы с катионами как трехвалентного, так и двухвалентного железа. Как известно, в технических продуктах железо

всегда сопровождается алюминий и, следовательно, будет мешать его определению с этим реактивом.

Несмотря на сравнительно высокое значение молярного коэффициента погашения алюминиевого комплекса, фотометрическая чувствительность реактива является очень низкой. По спектрофотометрической чувствительности гематоксилин также значительно уступает таким реактивам, как ализарин, алюминон, эриохроцианин и О-оксихинолин [9].

Таблица 3

Зависимость оптической плотности комплекса алюминия с гематоксилином от времени стояния раствора при 18°C и после 10-минутного нагревания на кипящей водяной бане

№ замера	Время стояния, мин	Оптическая плотность	
		при 18°C, $C_{Al} = 5 \cdot 10^{-4}$	после 10-мин. нагрева $C_{Al} = 5 \cdot 10^{-5}$
1	Сразу после создания нужного pH	0,10	0,21
2	6	0,19	0,21
3	10	0,30	0,24
4	15	0,35	0,25
5	20	0,43	0,25
6	30	0,58	0,26
7	60	0,60	0,28
8	120	0,63	0,34
9	180	0,67	0,36
10	240	0,70	0,40

Большим недостатком гематоксилина является также неустойчивость окраски его комплекса с алюминием во времени. Это обстоятельство препятствует получению точных, хорошо воспроизводимых результатов. Десятиминутное нагревание растворов на кипящей водяной бане до некоторой степени стабилизирует окраску, но и в этом случае достигнуть достаточной воспроизводимости и точности определения не удастся. При более длительном нагревании алюмо-гематоксилиновый лак выпадает в осадок, а избыточный гематоксилин частично окисляется в гематеин, что приводит к сдвигу максимума поглощения в длинноволновой участок спектра. При этом необходимо считаться также с возможностью окисления и самого лака.

Выводы

1. Изучены условия применения гематоксилина для фотометрического определения алюминия. Определены основные аналитические характеристики реактива и его комплекса с алюминием: молярный коэффициент погашения, фотометрическая и спектрофотометрическая чувствительность, устойчивость комплекса во времени и константа нестойкости комплекса. Установлен круг мешающих ионов.

2. Показана нецелесообразность применения гематоксилина для фотометрического определения алюминия в технических объектах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Йоу. Фотометрический химический анализ. Т. 1, М., ОНТИ, стр. 142—143, 1935.
 2. F. D. Snell, C. F. Snell. Colorimetric methods of analysis, vol. 1, N. V., 1945.
 3. Е. Б. Сэндел. Колориметрическое определение следов металлов. Госхимиздат, стр. 138, 1949.
 4. А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко. Колориметрический анализ. М. Мосхимиздат, стр. 301—302, 1951.
 5. F. Welcher. Organic analytical Reagents. N. V., P. 366, 1948.
 6. J. H. Joe, L. A. Sarver. Organic analytical Reagents. N. V., P. 187, 1945.
 7. Л. А. Молот, И. С. Мустафин, Н. С. Фрулина. Труды комиссии по аналитической химии. Т. 11, М., АН СССР, стр. 231—242, 1960.
 8. G. Ginsberg. Angew. Chem., 51, 663, 1938.
 9. Е. Б. Сэндел. Колориметрическое определение следов металлов. М. Изд. «Мир», стр. 211—212, 1964.
 10. А. К. Бабко, Т. Н. Назарчук. Ж. аналит. химии, XIV, 2, 174—180, 1959.
 11. Е. Мисловицер. Определение концентрации водородных ионов в жидкостях. Л. ОНТИ, стр. 349—352, 1930.
 12. А. К. Бабко. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев. АН УССР, 1955.
-