

**ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
СЛЕДОВ ПЕРХЛОРАТ-ИОНОВ В ВОДЕ
С БРИЛЛИАНТОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ**

Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК, Б. Н. БЕСПРОЗВАННЫХ, Г. Н. ДЕМБОВСКАЯ

(Представлена научным семинаром кафедры аналитической химии)

Для определения небольших количеств перхлорат-ионов предложены экстракционно-фотометрические методы, основанные на фотометрировании экстрактов комплексов перхлората с метиленовым голубым [1], с бриллиантовым зеленым [2] и малахитовым зеленым [3]. Наши опыты показали, что более устойчивые данные получаются с бриллиантовым зеленым и бензолом в качестве экстрагента. Этот реактив использован нами для определения микроколичеств перхлорат-ионов в воде.

По литературным данным [2], бриллиантовый зеленый дает с ионами ClO_4^- соединение зеленого цвета, хорошо экстрагируемое бензолом, толуолом и метаксилолом. Он позволяет открывать $0,5 \text{ мкг/мл}$ ClO_4^- в присутствии ClO_3^- и Cl^- . Авторами установлено, что состав образующегося соединения 1 : 1, максимум поглощения в вышеуказанных экстрагентах 619 мкм . Оптическая плотность экстрактов остается постоянной, если соединение экстрагируется при pH от 7 до 4,5. При экстракции бензолом оптимальным является 15-кратный избыток реактива, при экстракции толуолом или метаксилолом—20-кратный избыток. Изучено также влияние анионов Cl^- , ClO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- и катионов Li^+ , K^+ , NH_4^+ и Ba^{2+} .

Экспериментальная часть

Вода использована дважды перегнанная, все реактивы квалификации ч. д. а. или х. ч., бензол—для криоскопии. Исходный стандартный раствор с титром ClO_4^- 1000 мкг/мл готовился из перхлората натрия, высушенного до постоянного веса при 50°C . Рабочий стандартный раствор с титром ClO_4^- 10 мкг/мл готовился в день работы с ним. 0,4%-ный водный раствор бриллиантового зеленого хранился в темной склянке и каждые 10—15 дней готовился свежий.

Первыми опытами было установлено, что наиболее полно экстрагируется окрашенный комплекс при 3-кратной экстракции бензолом. Первые 2 раза используется по 10 мл бензола, последний раз 5 мл . Оптическая плотность бензольного экстракта практически не меняется в течение 24 часов (табл. 1). Избыток реактива должен быть регламентирован, так как с увеличением его повышается и оптическая плотность раствора (табл. 2).

Устойчивость бензольных экстрактов комплекса перхлората
с бриллиантовым зеленым во времени.

Содержание ClO_4^- 10 мкг, объем колбы 25 мл,
кювета с толщиной 2 см, раствор сравнения — бензол

Срок хранения экстракта, час.	0,1	0,5	1	3	10	24
Оптическая плотность	0,535	0,530	0,533	0,530	0,532	0,550

На рис. 1 приведены полученные нами спектрофотометрические кривые бензольных экстрактов холостой пробы (1), раствора с 2 мкг ClO_4^- (2) и раствора с 5 мкг ClO_4^- (3) в 25 мл в кюветах с толщиной слоя 5 см на спектрофотометре СФ-4А. По нашим данным, максимум поглощения отвечает не 619 [2], а 638 мкм. Правильность наших данных подтверждена измерением оптической плотности растворов с одинаковой концентрацией ClO_4^- на фотокolorиметре-нефелометре ФЭКН-57 при светофильтре № 7 с максимумом пропускания в 610 мкм и светофильтре № 8 с максимумом пропускания в 656 мкм (табл. 3). Последний светофильтр, как более близкий к максимуму поглощения, оказался более чувствительным.

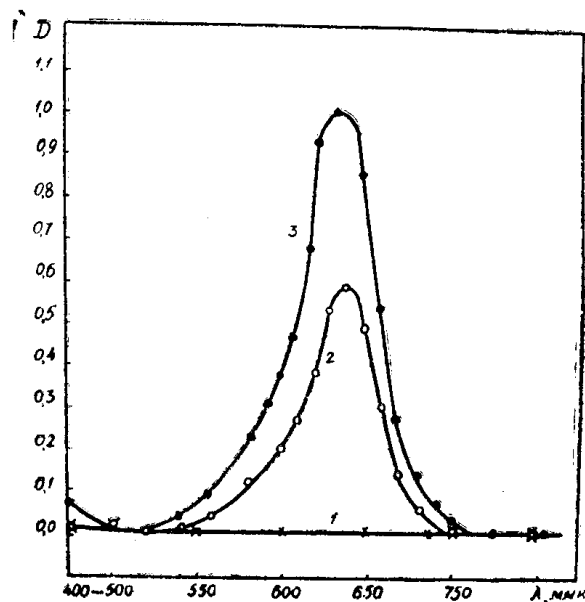


Рис. 1. Спектрофотометрические кривые бензольных экстрактов бриллиантового зеленого и его комплекса с перхлорат-ионом: 1) — холостой опыт; 2) — 3 мкг ClO_4^- ; 3) — 5 мкг ClO_4^- .

Таблица 2

Влияние избытка реактива на оптическую плотность бензольных экстрактов комплекса. Объем колбы 25 мл, кювета с толщиной слоя 2 см, светофильтр № 8, концентрация реактива 0,4%

ClO_4^- мкг	Добавлено раствора брил. зел., мл	Оптическая плотность
0	0,25	0,002
0	0,50	0,002
0	1,0	0,003
0	2,0	0,013
0	2,5	0,019
10	0,25	0,500
10	0,50	0,516
10	1,0	0,530
10	2,0	0,537
10	2,5	0,534

Нами изучено также влияние хлорид-, бромид-, бромат- и хлорат-ионов на точность определения перхлорат-иона с бриллиантовым зеленым. Результаты этих опытов приведены в табл. 4. Из этих данных видно, что первые 3 аниона заметно не изменяют оптическую плотность растворов даже тогда, когда их концентрация на 2 порядка выше концентрации перхлорат-иона. Хлорат-ион мешает определению.

Определение следов перхлорат-ионов в воде

К 10 мл анализируемой воды в пробирке емкостью 20—25 мл добавляют 1 мл 0,4%-ного водного раствора бриллиантового зеленого, перемешивают, переносят в делительную воронку и экстрагируют

Таблица 3
Зависимость оптической плотности бензольных экстрактов комплекса от светофильтра. Объем колбы 25 мл, кювета с толщиной слоя 3 см

ClO ₄ ⁻ , мкг	Оптическая плотность	
	Светофильтр № 7, λ=610 мкм	Светофильтр № 8, λ=656 мкм
1,0	0,089	0,121
1,0	0,088	0,120
8,0	0,420	0,615
8,0	0,420	0,615
15,0	0,760	0,920
15,0	0,760	0,920

образующийся комплекс 3 порциями бензола. Первые 2 порции по 10 мл, последняя 5 мл. После добавления каждой порции бензола встряхивают содержимое воронки 1 минуту, оставляют стоять 2—3 минуты и после разделения фаз сливают водную фазу через краник в ту же пробирку, а бензольный экстракт через горлышко воронки переносят в сухую мерную колбочку ем-

Таблица 4
Влияние некоторых анионов на оптическую плотность бензольного экстракта комплекса перхлората с бриллиантовым зеленым. Содержание ClO₄⁻ 10 мкг, объем колбы 25 мл, кювета с толщиной слоя 2 см

Добавлено Cl ⁻ , мкг	0	25	50	100	500	1000	10000
Оптическая плотность	0,530	0,520	0,518	0,520	0,530	0,520	0,530
Добавлено Br ⁻ , мкг	0	5	15	25	50	100	1000
Оптическая плотность	0,530	0,551	0,554	0,554	0,555	0,558	0,590
Добавлено BrO ₃ ⁻ , мкг	0	10	25	50	100	1000	—
Оптическая плотность	0,530	0,530	0,555	0,531	0,560	0,565	—
Добавлено ClO ₃ ⁻ , мкг	0	10	15	20	25	50	100
Оптическая плотность	0,530	0,565	0,610	0,666	0,675	0,80	1,06
Добавлено SO ₄ ²⁻ , мкг	0	10	25	50	100	1000	10000
Оптическая плотность	0,530	0,530	0,535	0,528	0,536	0,523	0,530
Добавлено SO ₃ ²⁻ , мкг	0	10	100	1000	—	—	—
Оптическая плотность	0,536	0,550	0,570	0,606	—	—	—

костью 25 мл. Затем переносят из пробирки водную фазу в делительную воронку, остатки из стенок пробирки смывают новой порцией бензола и повторяют экстракцию.

После 3-й экстракции доводят объем до метки бензолом, перемешивают и измеряют оптическую плотность экстракта на фотоколориметре-нефелометре ФЭКН-57 в кюветах с толщиной слоя в 2 см при красном свето-

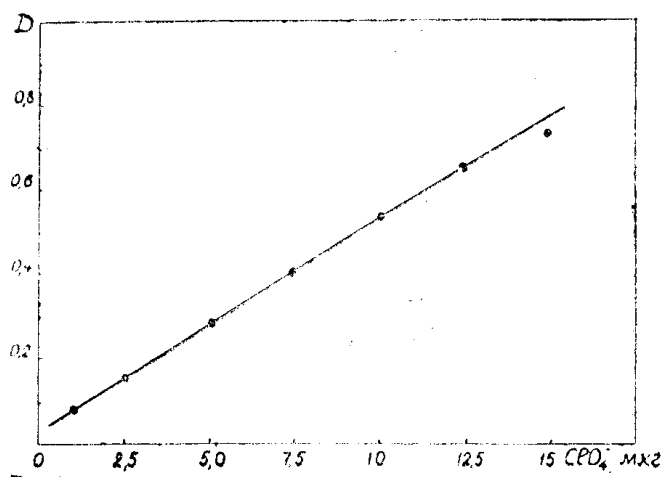


Рис. 2. Калибровочный график. Объем колбы 25 мл, кювета с толщиной слоя 2 см, светофильтр № 8, концентрация реактива 0,4%.

фильтре № 8 с максимумом пропускания в 656 мкм. Раствором сравнения служит бензол.

Для построения калибровочного графика опыты с определенными объемами стандартного раствора ClO₄⁻ проводятся в тех же условиях. Объем водного раствора перед экстракцией дово-

Таблица 5

Проверка точности фотометрического определения перхлорат-иона с бриллиантовым зеленым методом добавок в водопроводной воде

Взято для анализа воды, мл	Добавлено ClO_4^- , мкг	Найдено ClO_4^- , мкг	Относительная ошибка, %
10	10	10,1	+1
10	10	10,2	+2
20	10	10,0	0
20	10	9,85	-1,5
30	10	10,0	0
30	10	9,75	-2,5

дится во всех опытах до 10—12 мл. Калибровочный график, построенный в выбранных условиях, подчиняется закону Ламберта-Бера при содержании ClO_4^- от 0 до 15 мкг (рис. 2).

Точность метода проверена методом добавок. Часть полученных данных приведена в табл. 5.

Выводы

Изучены оптимальные условия экстракционно-фотометрического определения следов перхлорат-ионов в воде с бриллиантовым зеленым и бензолом в качестве экстрагента. Чувствительность метода $10^{-5}\%$. Продолжительность анализа 1 час. Относительная ошибка не превышает $\pm 5\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Шарло. Методы аналитической химии. 907. Изд. «Химия», М.-Л., 1965.
2. В. А. Голосницкая, В. И. Петрашень. Труды Новочеркасского политехнического института, т. 141, 65, 73, 1964.
3. В. А. Голосницкая, В. И. Петрашень. Сб. «Передовые методы химической технологии и контроля производства». 270. Изд. Ростовского университета, 1964.