

НОВЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ АЛЮМИНИЯ В МАТЕРИАЛАХ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

В. А. МАЛЕВАННЫЙ, М. И. ЕРМАКОВА, Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК¹

(Представлена научным семинаром кафедры аналитической химии)

В поисках более чувствительных и специфических реактивов для фотометрического определения следов алюминия в материалах высокой чистоты нами изучены аналитические свойства цианоформаза-2, хлорцианоформаза и арсоноцианоформаза, синтезированные ранее [1, 2] одним из нас.

Цианоформаза (1,5-ди (2-окси-5-сульфофенил) -3 цианоформаза), хлорцианоформаза (1,5-ди (2-окси-3-сульфо-5 хлорфенил) и арсоноцианоформаза (1- (2-окси-5-сульфофенил) -5- (2-арсонофенил-3 цианоформаза) по строению своих молекул напоминают строение трифенилметановых красителей, относящихся к наиболее ценным из используемых в настоящее время фотометрических реактивов на алюминий.

Экспериментальная часть

В работе использованы растворы реагентов и сульфата алюминия с концентрацией 10^{-3} М. Раствор сульфата алюминия применялся свежеприготовленный. Необходимый рН создавался при помощи ацетатных буферных растворов и контролировался на рН-метре. Спектры поглощения реактивов и их комплексов с алюминием сняты на спектрофотометре СФ-10 в диапазоне 400—750 мкм. В качестве компенсационной жидкости использовался раствор красителя при том же рН.

Зависимость оптической плотности алюминиевых комплексов от рН раствора изучена в диапазоне рН 1—11 при десятикратном избытке реактива. Определены значения рН индикаторного перехода реактива ($\text{pH}_{1/2c}$), рН половины комплексообразования ($\text{pH}_{1/2k}$) и величины ΔpH и $\frac{\Delta D}{\Delta\text{pH}}$, характеризующие, соответственно, воспроизводимость реакции и чувствительность комплекса к колебаниям кислотности на 0,5 единицы рН. Определение этих характеристик произведено в соответствии с указаниями академика А. К. Бабко [3]. Полученные данные приведены в табл. 1.

Для фотометрических реактивов Бабко считает лучшими значениями рН 3,0 и $\frac{D}{\text{pH}} = 1$. Изученные нами цианоформаза полностью отвечают этим требованиям. Наименее чувствителен к колебаниям рН цианоформаза-2.

¹ В работе участвовала К. И. Банюкина.

Влияние рН на комплексообразование реактивов с алюминием

Название реактива	рН				$\frac{\Delta D}{\Delta pH}$
	оптим	1/2 к	1/2 с	ΔpH	
Цианоформазан	4,0	2,6	7,0	4,4	0,02
Хлорцианоформазан	4,0	2,1	7,0	4,9	0,15
Арсоноцианоформазан	4,0	2,3	7,0	4,7	0,14

Одинаковое значение оптимального рН комплексообразования для всех трех реактивов, а также рН индикаторного перехода объясняется аналогичным строением скелетов их молекул.

Важнейшими аналитическими характеристиками органических реактивов являются величины контрастности ($\Delta\lambda$) и молярных коэффициентов погашения комплекса (E_k) и реактива (E_p). Абсолютные значения молярных коэффициентов погашения комплексов определены по методу Комаря [4], фотометрическая чувствительность (ф. ч.) и абсолютная разность молярных коэффициентов погашения каждого комплекса и соответствующего реактива — по методу Бабко [5], составы комплексов — по методу Остромысленского-Жоба [6]. Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Спектрофотометрические характеристики комплексов алюминия с цианоформазанами

Название реактива	Состав	$\lambda_{\text{раб.}}$, ммк	λ , ммк	$E, \text{ ммоль}^{-1} \text{ см}^2$		ФЧ	ΔE
				комплекс Al	реактив		
Цианоформазан 2	1 : 1	640	170	27800	160	174	27590
Хлорцианоформазан	1 : 1	670	210	30300	160	190	30200
Арсоноцианоформазан	1 : 1	594	134	15200	830	18	14370

Из этих данных видно, что наиболее чувствительным реактивом является хлорцианоформазан. Он также обладает максимальными значениями контрастности и фотометрической чувствительности. Это позволяет рекомендовать его в качестве чувствительного реактива на алюминий. Арсоноцианоформазан, обладающий наихудшими характеристиками, дальше нами не изучался.

Крайне важной характеристикой любого реактива является степень его специфичности. Общепринятого способа характеристики этого показателя нет. Мы считаем целесообразным для катионов выражать его отношением кажущегося значения молярного коэффициента погашения комплекса данного реактива с алюминием к кажущемуся значению молярного коэффициента погашения комплекса реактива с мешающим катионом. Эту величину называем специфической чувствительностью и обозначаем буквами СЧ. Определение СЧ производится при рН_{оп} и $\lambda_{\text{раб}}$, характерных для данного комплекса алюминия с реактивом.

Чем больше СЧ, тем больший по сравнению с алюминием избыток мешающего катиона может присутствовать в анализируемом растворе без специальной маскировки его.

Полученные данные приведены в табл. 3.

Из этих данных видно, что изученные цианоформазаны по своей СЧ к мешающим катионам мало отличаются от лучших реактивов из группы трифенилметановых красителей. Цианоформазан 2 менее чувствителен к примесям Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} , чем хлорцианоформазан.

Таблица 3

Специфическая чувствительность цианоформазанов по отношению к реперным катионам

Название реактива	Специфическая чувствительность к катионам									
	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Cr ³⁺	Cr ⁶⁺	Ti ⁴⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Cb ³⁺	V ⁵⁺
Цианоформазан 2	11,2	14,2	3,7	3,1	7,1	122	Не вли- яет	8,0	435	1,0
Хлорцианоформазан	5,7	14,0	1,8	2,0	5,3	13,8	29,4	4,9	520	1,4

Таблица 4

Специфическая чувствительность цианоформазанов по отношению к реперным анионам

Название реактива	Специфическая чувствительность к анионам									
	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	ТГК	АК	ТГК:АК= =1:1	PO ₄ ³⁻	цит- рат	тарtrat	NO ₃ ⁻	ЭДТА
Цианоформазан 2	8,0	8,0	7,0	7,0	6,0	4,0	0,02	4,0	8,0	Р
Хлорцианоформазан	9,1	8,0	9,1	8,0	9,0	8,4	1,2	9,0	8,4	Р

Показатель СЧ реактива по отношению к анионам в табл. 4 выражен нами числом молей мешающего аниона, которое не сказывается на величину E_k . В этой таблице нами использованы обозначения: ТГК — тиогликолевая кислота, АК — аскорбиновая кислота, ЭДТА — трилон-Б, Р — алюминиевый комплекс с реактивом разрушается. Трилон-Б разрушает комплексы алюминия с цианоформазаном-2 и хлорцианоформазаном. Значительно также мешающее действие цитрат-иона. Однако как по отношению к цитрат-иону, так и ко всем остальным изученным анионам комплекс алюминия с хлорцианоформазаном менее чувствителен, чем с цианоформазаном-2. Это обстоятельство позволяет сделать вывод, что наиболее ценным реактивом является хлорцианоформазан. В качестве средства для маскировки Fe³⁺ целесообразно использовать смесь аскорбиновой и тиогликолевой кислот 1 : 1.

Выводы

Изучены основные аналитические характеристики комплексов алюминия с цианоформазаном-2, хлорцианоформазаном и арсоноцианоформазаном. Показано, что хлорцианоформазан и цианоформазан-2 могут быть использованы в качестве высокочувствительных реактивов для фотометрического определения следов алюминия в материалах высокой чистоты. По ряду показателей наиболее ценным реактивом является хлорцианоформазан.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Ермакова, Н. Л. Васильева, И. Я. Постовский. Ж. аналит. хим. х., XVI, 1, 8 (1968).
2. М. И. Ермакова, Л. Н. Воронцова, Н. И. Латош. Ж. общ. хим., XXXII, 3, 6, 649 (1967).
3. А. К. Бабко, М. К. Ахмедли, П. В. Грановская. Укр. хим. журнал, XXXII, 9, 1015 (1966).
4. Н. П. Комарь. Ж. анал. хим., V, 3, 139 (1950).
5. А. К. Бабко, В. Т. Василенко. Укр. хим. журнал, XXVI, 514 (1960).
6. «Спектрофотометрические методы в химии комплексных соединений». Сборник под ред. В. М. Вдовенко. Изд-во «Химия», 32—39 (1964).