

**ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СЛЕДОВ МАРГАНЦА В ЖЕЛЕЗЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ**

Р. Д. ГЛУХОВСКАЯ, Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК, Е. Д. ЛУККЕР

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Для определения марганца в различных объектах широко используются методы, основанные на окислении марганца до перманганат-иона и фотометрировании его тем или иным способом. Основными недостатками этих методов являются необходимость удаления хлорид-ионов и опасность образования соединений четырехвалентного марганца [1]. Кроме того, эти методы имеют низкую чувствительность.

В последнее время для фотометрического определения микроколичеств марганца в особо чистых веществах нашел признание формальдоксимный метод [6]. Он основан на образовании в щелочной среде окрашенного в красновато-коричневый цвет и растворимого в воде комплексного соединения марганца с формальдоксимом. Чувствительность определения марганца с этим реактивом на порядок превосходит перманганатный метод и составляет $5,10^{-3}$ мкг/см^2 при оптической плотности, равной 0,001 и длине волны 455 мкм [2].

Определению марганца с формальдоксимом не мешают Ag, Pb, Cd, As, Sb, Sn, Pt, Au, W, Mo, Al и Zn [5], а также большие количества хлористых, сернистых, углекислых, азотнокислых и фосфорнокислых солей щелочных и щелочно-земельных металлов [3, 4].

Определению мешают: медь, никель, кобальт, хром, ванадий. Если концентрации этих элементов заметно больше концентрации марганца, то их необходимо удалить. Помехи же, вызванные присутствием небольших количеств железа, ванадия и др., можно устранить нагреванием раствора до 65°C [3, 4] или связыванием этих элементов с комплексом-III в присутствии восстановителей [7—9] или цианидом калия в присутствии тартрата [9].

Этот метод был использован для определения небольших количеств марганца в кормовых и пищевых продуктах [11, 12], в силикатных породах и осадках [8], в почвенных вытяжках и растительных веществах [9].

В настоящей работе описывается методика определения следов марганца с формальдоксимом в железе высокой чистоты. Основная масса железа удаляется экстрагированием диэтиловым эфиром, оставшееся железо отделяется в виде гидроокиси аммиаком, а помехи, вызванные следами железа, устраняются нагреванием раствора после добавления всех реактивов в течение 20 мин при температуре 65°C .

В ходе разработки метода нами установлено:

1. Концентрация раствора по аммиаку должна быть не ниже 1 н. Дальнейшее прибавление аммиака практически не влияет на оптическую плотность растворов.

2. Комплекс марганца с формальдоксимом образуется сразу же, но оптическая плотность раствора стабилизируется только через 10 мин после добавления реактивов и не изменяется в течение нескольких суток.

3. Для разрушения комплексов следов железа и других мешающих элементов с формальдоксимом достаточно 15-20-минутного нагревания раствора при 60°C. Окраска же формальдоксимного комплекса марганца остается в этих условиях неизменной.

Экспериментальная часть

Необходимые реактивы и растворы

1. Вода особой чистоты. Получается трехкратной перегонкой из кварцевого перегонного аппарата на шлифах.

2. Изопиестическая соляная кислота. Получается насыщением тридистиллята хлористым водородом.

3. Особо чистая соляная кислота. Получается пропусканием изопиестической (8-10 н.) соляной кислоты через анионит АН-2Ф в хлорформе.

4. Стандартный раствор марганца с титром 1 мкг/мл. Готовится разбавлением более концентрированного раствора из сухого препарата $MnSO_4 \cdot 5H_2O$.

5. Водный раствор формальдоксима. 4 г солянокислого гидроксилamina растворяют в небольшом количестве воды, прибавляют 5 мл 40% раствора формалина и объем раствора доводят до 100 мл водой [6].

Ход анализа

Навеску анализируемого вещества берут в зависимости от ожидаемого содержания марганца. При содержании марганца 10⁻³% и больше достаточно навеска в 0,1 г, при содержании 10⁻⁴ и меньше — 1 г и больше.

Навеску железа растворяют на холоду или при слабом нагревании в 7,7 н. HCl. К слабо нагретому раствору добавляют по каплям азотной кислоты (1:1) до полного окисления Fe²⁺ в Fe³⁺. Конец реакции сопровождается бурным вспениванием раствора и резким изменением окраски из темно-зеленой в темно-коричневую.

После охлаждения раствор переносят в делительную воронку, добавляют 20 мл диэтилового эфира, ополаскивая при этом стакан, закрывают пробкой и встряхивают 3 мин. При этом время от времени приоткрывают пробку для удаления накопившихся паров эфира. После расслоения фаз нижний водный слой сливают в тот же стакан, к эфирному слою в делительной воронке добавляют 1 мл 7,7 н. HCl, встряхивают одну минуту и присоединяют промывную жидкость к первоначальному раствору. Эфирный слой удаляют и экстракцию повторяют еще 2 раза.

Содержимое стаканчика нагревают на слабо нагретой водяной бане до полного удаления запаха эфира. Раствор охлаждают, нейтрализуют концентрированным раствором аммиака до слабого запаха, фильтруют через фильтр с белой лентой в мерную колбочку емкостью 25 мл, и фильтр промывают небольшим количеством 1 н. NH₄OH. В колбочку добавляют 3 мл раствора формальдоксима, 3,5 мл концентрированного раствора NH₄OH, перемешивают и погружают на 15—20 мин в водяную баню, температура которой поддерживается равной 60—65°C. Содержимое колбочки охлаждают, добавляют еще 5 капель формальдоксима, доводят водой до метки, перемешивают и через 10—15 мин измеряют оптическую плотность раствора на ФЭКН-57 в кюветах с толщиной слоя 5 см при синем светофильтре 3 с максимумом пропускания 453 мкм.

Одновременно ставят холостой опыт. От оптической плотности анализируемого раствора отнимают оптическую плотность холостой пробы и находят по калибровочному графику содержание марганца в навеске железа.

Процентное содержание марганца в анализируемом образце железа вычисляют по формуле

$$\% \text{ Mn} = \frac{V_{\text{Mn}}}{H \cdot 10000},$$

где V_{Mn} — содержание Mn в навеске, *мкг*;

H — навеска железа, *г*.

Результаты определения следов марганца в различных образцах железа приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Проверка точности анализа методом добавок

№ образца	Навеска, <i>г</i>	Добавлено Mn, <i>мкг</i>	Найдено Mn, <i>мкг</i>	Содержание Mn в железе, %	Отклонение от среднего, %
1	0,1	0	3,75	$3,9 \cdot 10^{-3}$	-4,0
	0,1	0	3,60		-7,7
	0,1	0	4,20		+7,7
	0,1	0	4,05		+3,9
	0,1	5,11	8,55		-11,8
	0,1	5,11	8,75		-6,6
	0,1	5,11	8,50		-13,1
	0,1	5,11	9,05		+1,0
2	0,1	5,11	7,90	$-648 \cdot 10^{-3}$	+12,4
	0,1	5,11	7,45		-5,6
	0,1	5,11	7,65		+2,4
	0,1	5,11	7,35		-9,6
3	1,0	0	20,1	$1,94 \cdot 10^{-3}$	+3,6
	1,0	0	19,1		-1,6
	1,0	0	19,13		-1,5

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Дымов. Технический анализ руд и металлов. Metallurgizdat, М., 1948.
2. Г. Шарло. Методы аналитической химии. Изд. «Химия», М.—Л., 1966.
3. В. М. Пешкова, А. А. Овсянникова. «Зав. лаб.», 7, 800, 1937.
4. В. М. Пешкова, М. И. Громова. Практическое руководство по спектрофотометрии и калориметрии. МГУ, М., 1961.
5. Сендел. Колориметрические методы определения следов металлов. Изд. «Мир», М., 1967.
6. Методы анализа веществ высокой чистоты. «Наука», М., 1965.
7. Кадзивапа, Мэйсецу, Гото Кацуми, Булеэки Качаку, Japan Analyst, 13, 526, 1964, РЖХ, 10 Г 66, 1965.
8. Abdulbachi M. J. Analyst chimacta. 40, 526, 1968, РЖХ, 15 Г 109, 1968.
9. Sapek Andrzej, Sapek Barbara, Roczn globoznawere. 18, 207, 1967, РЖХ, 18 Г 173, 1968.
10. Cottlie B. A. Hecht F. Mikrochemie 35, 337, 1950.
11. Goto Katsumi, Konatsu Tsugoshi, Jirukawa Toshiro. Analyst chim acta. 27, 331, 1962, РЖХ 14 Г 165, 1963.
12. Henig Sen. A. Analyst. 91, 647, 1966, РЖХ, 7 Г 185, 1967.