

## КАЧЕСТВЕННОЕ ОТКРЫТИЕ И ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТОВ ФЕНОТИАЗИНОМ

П. В. КРИСТАЛЕВ

(Представлено научным семинаром кафедр аналитической и общей химии ХТФ)

Благодаря растворимости в воде большинства солей азотистой кислоты качественное открытие и количественное определение нитритов проводится колориметрически. Для этого используются реакции окисления нитрит-ионом таких веществ как дифениламин, иодистый калий, индиго и другие [1].

Однако эти вещества окисляются рядом других окислителей, и, в частности, нитрат-ионом, который чаще всего способствует нитритам в природных образцах.

Широко применяемый в настоящее время метод Грисса, основанный на образовании азокрасителей, по исследованиям В. Н. Зимарева, Б. В. Михальчука и Р. Е. Ошеревич также не лишен существенных недостатков [2, 3].

Кроме предложенных ранее антипирина и пирамидона, экспериментальная проверка которых, проведенная нами [4], показала почти полную неприменимость для целей определения нитритов среди реакций нитрозирования, за последнее время С. Я. Шнайдерманом [5] изучена хромогеновая кислота. Необходимость повышенной кислотности растворов нитритов ( $\text{pH}$  от 5 до 1), достижение устойчивости окраски растворов через 3–4 часа также затрудняет возможность ее практического применения.

Кроме предложенного нами ранее 1-фенил-3-метил-пиразолона [4] в данной работе апробирован для этих целей фенотиазин (тиодифениламин), который дает окрашенный нитрозо-фенотиазин, который при малой концентрации нитрита окрашивает раствор в красный цвет, при повышенной концентрации нитрита выпадает трудно растворимый в воде осадок красно-фиолетового цвета.

Фенотиазин синтезирован нами по Аккерману [6] сплавлением дифениламина с порошкообразной серой при 140–160°. Препарат после трех перекристаллизаций плавился при 180°.

### Качественное открытие нитритов

Смешение 1-проц. спиртового раствора фенотиазина и растворимых солей 24 различных анионов показало отсутствие образования окрашенных соединений с реактивом.

Реактив в кислой среде окисляется хромат-ионом и перманганат-ионом с образованием раствора зеленого цвета.

Сульфид-анион в кислом растворе обесцвечивает нитрозофенотиазин. Мешающее влияние его устраняется осаждением в виде сульфида свинца при добавлении раствора ацетата свинца.

Катионы щелочных, щелочно-земельных металлов, а также хрома (III), марганца (II), кобальта (II), олова (IV), сурьмы (III), ртути (II) и железа (II) не взаимодействуют с раствором реактива.

Определению нитритов мешают ионы железа (III), которые в слабокислой среде с реактивом дают растворы зеленого цвета.

Мешающее влияние железа (III) устраняется добавлением лимонной кислоты. Апробированием ряда органических растворителей (бензол, толуол, ксилол, хлороформ, четыреххлористый углерод, сероуглерод, дихлорэтан, дибромэтан, эфир и изоамиловый спирт) было найдено, что изоамиловый спирт растворяет и экстрагирует окрашенный нитрозо-фенотиазин. Спирт мало растворим в воде (2,5 г на 100 мл) и не летуч ( $T_{кип.} 130^{\circ}$ ).

Способность нитрозо-фенотиазина экстрагироваться в неводный слой делает качественную реакцию специфичной и дает возможность проводить количественные колориметрические определения нитритов.

#### Количественное определение нитритов

Раствор нитрита готовился из сухого нитрита натрия марки х. ч. с содержанием 1 мг нитрит-иона в 1 мл. Раствор фенотиазина в 96-процентном спирте имел концентрацию 0,4 мг реактива в 1 мл.

Калибровочная кривая строилась по измерениям оптической плотности экстрактов в изоамиловом спирте, доведенных до общего объема в 10 мл.

Колориметрирование проводилось на фотоколориметре системы ФЭК-2 с зеленым светофильтром.

Данные измерения оптической плотности растворов сведены в табл. 1.

Таблица 1

Количество мл стандартного р-ра	Концентрация нитрит-иона, мг/мл	Проц. поглощения	Экстинкция
0.1	0.01	11,0	0.05
0.3	0.03	25,0	0.13
0.5	0.05	42,0	0.23
0.7	0.07	50,0	0.30
1	0.1	60,0	0.43
1.2	0.12	71,0	0.53
1.5	0.15	81,0	0.70

По данным табл. 1 построена калибровочная кривая (рис. 1).

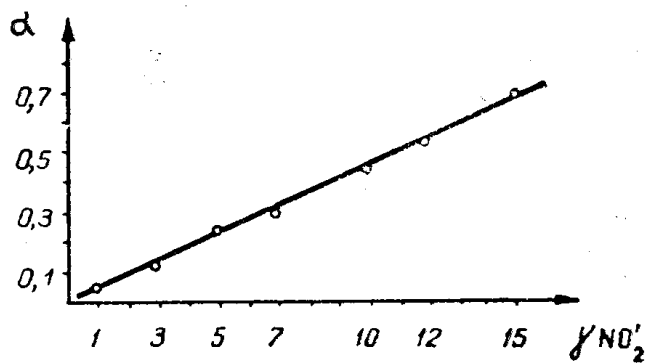


Рис. 1

Максимальная интенсивность окраски растворов достигалась через 15 минут после экстрагирования и оставалась устойчивой в течение суток.

Окрашенный раствор подчиняется закону Бера. Для выяснения зависимости оптической плотности от избытка фенотиазина проводилось изменение ее в экстракционных растворах после взаимодействия 1 мл раствора нитрита (0,1 мг нитрит-иона в 1 мл) с 3, 4, 5 и 6 мл спиртового раствора

фенотиазина (0,4 мг реактива в 1 мл). Во всех четырех случаях значение экстинкции было 0,43, что соответствует 63% поглощения.

Таким образом оптимальное отношение концентраций нитрита и реактива 1:1,5. Избыток реактива не влияет.

#### Зависимость оптической плотности от кислотности раствора

Для выяснения этой зависимости были использованы буферные смеси в интервале  $pH$  от 1 до 8, приготовленные по прописи А.К. Бабко и А.Т. Пилипенко [7]. При постоянных количествах нитрит-иона (1 мл раствора 1 мг нитрит-иона в мл), реактива (0,16 мг в 4 мл спирта) и буферной смеси (10 мл) замерялись величины оптической плотности экстракционных растворов как при построении калибровочной кривой. Данные измерения сведены в табл. 2.

По данным таблицы 2 построен график зависимости оптической плотности растворов от величины  $pH$  среды при взаимодействии нитритов с фенотиразином (рис. 2).

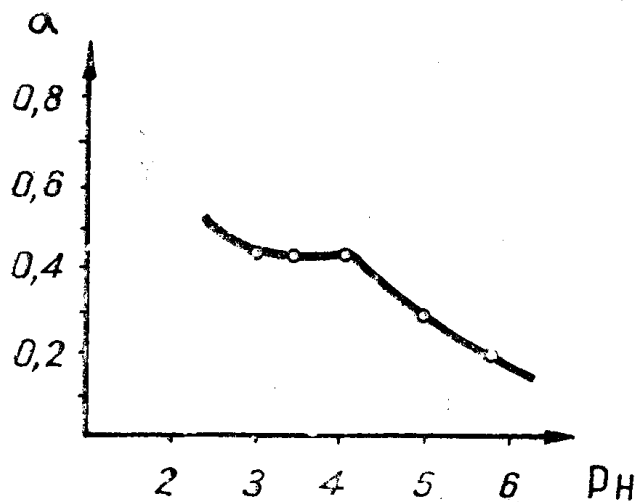


Рис. 2

Таблица 2

$pH$ среды	Экстинкция	Проц. поглощения
------------	------------	------------------

1 экстракты зеленого (не характерного) цвета

2

3 0,432 63,0

3,4 0,440 63,5

4,2 0,442 64,0

5,0 0,300 50,0

5,8 0,200 10,0

6,2 Калориметр не фиксирует окраски

Из данных графика (рис. 2) следует, что оптимальная величина  $pH$  при определении нитритов фенотиразином должна быть в интервале 3—4,2.

На основании вышеизложенного определение нитритов в растворе следует проводить следующим образом: к анализируемому раствору объемом до 10 мл, помещенному в делительную воронку на 25—30 мл, добавляют 5—10 мл буферного раствора  $pH$ -3,5 и 2—2 мл спиртового раствора, содержащего 0,4 мг/мл фенотиазина.

Выделившийся осадок через 5 минут экстрагируют 3—4 мл изоамилового спирта, спиртовый экстракт отделяют в мерную колбу на 10 мл. Экстрагирование порциями по 2—3 мл изоамиловым спиртом повторяют не-

сколько раз, полученные экстракты присоединяют к первому, дополняют колбу до метки, перемешивают и определяют оптическую плотность раствора на фотоколориметре при зеленом светофильтре.

Концентрация нитрита рассчитывается по калибровочной кривой, которая строится по указанной выше методике, исходя из стандартных растворов нитритов. Чувствительность метода 0,001 мг в 10 мл конечного объема 1 мл конечного объема для данного типа колориметра при толщине слоя 0,5 см в цилиндрической кювете объемом в 1,8 мл.

### Выводы

На основании реакции нитрозирования фенотиазина можно проводить качественное испытание и количественное фотоколориметрическое определение нитрита-иона в образцах, содержащих нитриты в концентрациях выше 1 мг/л и в окрашенных и мутных растворах, где применение реакции Грисса затруднено.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Тредвелл Ф. П., Голл В. Т., Курс аналитической химии, I, 381, 1945.
2. Зимарев В. Н., Заводская лаборатория, 7, 555, 1938.
3. Михайльчук Б. В., Ошерович Р. Е., Заводская лаборатория, 9, 836, 1940.
4. Кристалев П. В., Кристалева Л. Б., Труды ТГУ, 145, 73, 1957.
5. Шнайдерман С. Я., Известия Киевского политехнического института, 14, 152, 1954.
6. Vanino L. Präparative. Chemie II Bände, 821, 1923.
7. Бабко А. К. и Пилипенко А. Т., Колориметрический анализ, ГХИ, 387, 1951.