

Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК, П. В. КРИСТАЛЕВ, Л. Л. СКРИПОВА, Л. Б. КРИСТАЛЕВА

ЭКСТРАКЦИОННО-КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ ЖЕЛЕЗА В ОЛОВЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

На чистых солях железа, смесях солей и образцах олова высокой чистоты нами изучены чувствительность, точность и воспроизводимость трех фотометрических методов определения микроколичеств железа: роданидный, фенантролиновый и α, α^1 -дипиридиловый, и возможность применения этих методов для определения следов железа в олове высокой чистоты при содержании железа $4,10^{-5}$ % и ниже. Из всех изученных методов лучшим оказался экстракционно-колориметрический метод с α, α^1 -дипиридилем и смеси бензола с крезолом в качестве экстрагента комплекса железа.

α, α^1 -дипиридил начал применяться для аналитических целей в 40-х годах текущего столетия. Первыми работами по его аналитическому применению в СССР были работы Алимарина [1] по определению железа в минералах и горных породах и работы Полуэктова и Назаренко [2] по его микрохимическому применению.

Главными преимуществами этого реактива перед другими реактивами, используемыми в настоящее время для фотометрического определения микроколичеств железа, являются: высокая чувствительность реактива, его большая степень селективности, сравнительно большой интервал рН раствора, при котором он может быть использован как реактив на Fe, подчинение растворов его комплекса с железом закону Ламберта-Бера и длительная устойчивость растворов дипиридилатного комплекса железа.

По данным Сенделя [3], чувствительность этого реактива оценивается в $0,007$ мкг Fe/мл при светофилтре с максимумом пропускания в 552 мμ. Он может быть использован для определения железа в растворах с рН от трех до девяти. На оптическую плотность растворов дипиридилатного комплекса железа не влияет избыток реактива. Окраска раствора комплекса устойчива до 1 года.

α, α^1 -дипиридил хорошо растворим в спирте, эфире, бензоле и хлороформе. Растворимость его в воде $0,5$ г в 100 мл [4]. По нашим данным, его растворимость в воде значительно повышается, если добавить к раствору от $0,01$ до $0,1$ грамм-эквивалента соляной кислоты на литр раствора. Для повышения чувствительности метода определения следов железа этим реактивом мы применили его 2%-ный раствор в $0,01$ н. водном растворе соляной кислоты.

С двухвалентным железом бесцветный раствор α, α^1 -дипиридила образует хорошо растворимый в воде окрашенный двухвалентный кле-

щевидный комплекс, в котором отношение железа к α, α' -дипиридилу равно 1:3. Окраска раствора зависит от концентрации Fe и меняется с ее увеличением от бледно-розовой до красно-фиолетовой.

В последние годы опубликовано ряд работ [5—8] по использованию этого реактива для определения микроколичеств железа в природных водах, в желатине, в фосфорной кислоте и ее солях, в сурьме высокой чистоты и других объектах.

Гра-Кабанак [7] исследовал вопрос о влиянии других тяжелых металлов на фотометрическое определение следов железа с α, α' -дипиридиллом. По его данным, цинк мешает определению, ослабляя окраску комплекса железа, если его содержание больше железа в 25 раз, кобальт — в 15, никель — в 22 и марганец — в 88 раз. Гаснер [8] показал, что до 100 мг Al_2O_3 не мешает определению.

В процессе разработки метода определения следов железа в олове высокой чистоты с α, α' -дипиридиллом мы экспериментально проверили ряд способов перевода навески анализируемого олова в раствор и устранения мешающего влияния олова на ход определения следов железа, изучили влияние рН раствора на оптическую плотность растворов дипиридилатного комплекса железа, проверили большой перечень экстрагентов для экстрагирования окрашенного комплекса, исследовали действие ряда буферных смесей для поддержания нужного рН раствора, изучили спектральную характеристику комплекса железа и условия его фотометрирования на фотоколориметре-нефелометре ФЭК-Н-57, исследовали влияние основных примесей олова высокой чистоты на точность определения следов железа с α, α' -дипиридиллом.

В результате исследования установлено, что на скорость разложения навески влияет толщина пробы анализируемого олова. Наиболее скоро происходит растворение и разложение навески, если анализируемое олово перед взятием навески перевести в тонкие листочки толщиной в 0,1—0,2 мм и весом близким к 1 г. Разработаны условия получения таких листочков без каких-либо случайных загрязнений.

Из многих реагентов, опробованных нами для разложения навески анализируемого олова, лучшие результаты дала смесь соляной и азотной кислот 1:4. Разложение длится не больше 5 минут. На разложение 1 г анализируемого олова расходуется 10—15 мл смеси. Смесь готовится из очищенных перегонкой в кварцевых перегонных аппаратах соляной и азотной кислот.

Изучение влияния рН раствора на оптическую плотность водных растворов комплекса двухвалентного железа с α, α' -дипиридиллом показало, что оптимальным является рН в пределах 3—4. Однако образующиеся при разложении навески соли олова при этом рН выделяют обильный осадок продуктов гидролиза, делающий невозможным фотометрирование комплекса железа. Из различных вариантов устранения мешающего влияния олова лучшие результаты дают связывание олова в прочный виннокислый комплекс или полное удаление олова путем разложения пробы соляной кислотой, бромистоводородной кислотой и бромом и трехкратного выпаривания раствора с соляной кислотой при температуре 80—90°C.

Наши данные о спектральной характеристике комплекса железа с α, α' -дипиридиллом мало чем отличаются от последних литературных данных. Лучшие результаты фотометрирования комплекса на фотоколориметре-нефелометре ФЭК-Н-57 мы получили при использовании зеленого светофильтра с максимумом пропускания в 508 м μ . В качестве экстрагентов дипиридилатного комплекса железа нами опробованы: бензол, нитробензол, хлороформ, четыреххлористый углерод, кре-

зол и бензолно-крезольные смеси. Лучшей оказалась смесь бензола с мета-крезолом. Эту смесь решено было использовать при визуальных определениях следов железа в пределах 10^{-5} — $10^{-6}\%$ методом стандартных серий.

К аналогичному решению ряда вопросов методики определения микроколичеств железа с α, α^1 -дипиридилем в другом объекте независимо от нас пришли Липшиц, Смирнова и Куликов [6]. Авторы предложили для связывания сурьмы в прочный комплекс, восстановления трехвалентного железа до двухвалентного и поддержания рН раствора использовать очищенную от следов железа смесь винной кислоты, сульфита натрия, хлористого натрия и гидрата окиси натрия. Наши опыты показали, что эта смесь может быть с успехом использована также при определении железа в олове высокой чистоты. В нашей методике мы ее называем комплексующей восстанавливающей буферной смесью.

Для приготовления 500 мл смеси расходуется 7,5 г хлористого натрия, 30 г винной кислоты, 15 г сульфита натрия и 10—11 г твердого гидрата окиси натрия. Очистка смеси от следов железа осуществляется двукратной обработкой ее 2%-ным раствором α, α^1 -дипиридила с последующим удалением образующегося комплекса железа экстракцией смесью бензола с крезолом (1:1).

В результате проведенных исследовательских работ разработаны 2 варианта высокочувствительной методики определения следов железа в олове высокой чистоты. По первому варианту навеска олова в кварцевом стаканчике растворяется в смеси соляной кислоты и азотной кислоты, раствор выпаривался под сушильной электролампой на столике, покрытом тефлоном в ящике из оргстекла при температуре 80—90°C, остаток обрабатывается комплексующей восстанавливающей буферной смесью, которой рН раствора доводится до 3,5, добавляется 2 мл 2%-ного раствора α, α^1 -дипиридила, объем раствора доводится бидистиллятом в мерной колбе до 25 или до 50 мл и после одного часа стояния измеряют оптическую плотность раствора на фотокolorиметре-нефелометре ФЭК-Н-57 в 50 мм кюветах при зеленом светофильтре с максимумом пропускания в 508 мμ. Раствором сравнения служит бидистиллят.

Аналогично готовится холостая проба, в которую добавляются все те же реактивы и в такой же последовательности, только без навески олова. Истинную оптическую плотность находят, отнимая от оптической плотности пробы олова высокой чистоты оптическую плотность холостой пробы. Для построения калибровочного графика используется стандартный раствор железа из чистой железной проволоки, растворенной в соляной кислоте.

При содержании железа в анализируемом олове в пределах десятых долей мкг (лежащих на пороге чувствительности метода при фотометрическом окончании) в качестве раствора сравнения используется холостая проба, к которой добавляется 10 мкг железа. По измеренной таким путем оптической плотности находят на калибровочном графике, построенном по аналогичной методике, содержание железа в анализируемой пробе олова.

При содержании железа в пределах $2 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-6}\%$ фотокolorиметрическое окончание заменяют визуальным окончанием методом стандартных серий после экстрагирования дипиридилатного комплекса железа 1 мл смеси бензола с крезолом.

Второй вариант методики отличается от первого тем, что основная масса олова удаляется в виде хлорного олова. По этому варианту на-

веска олова в кварцевом стаканчике обрабатывается 2,5 мл соляной кислоты, 2,5 мл бромистоводородной кислоты и при охлаждении по каплям 1,5 мл брома. Раствор выпаривается до чуть влажного остатка, дважды добавляется по 0,5 мл соляной кислоты и оба раза выпаривается досуха. Сухой остаток обрабатывается 0,5 мл соляной кислоты, добавляется 10 мл комплексообразующей восстанавливающей буферной смеси, раствор нагревается и кипятится 3—4 минуты, добавляется 2 мл 2%-ного раствора α, α' -дипиридила, перемешивается и выдерживается

Таблица 1

Проверка точности определения железа по первому варианту методики

Взято Fe, мкг	Найдено Fe, мкг	Абсолютная ошибка, мкг	Относительная ошибка, %
2,00	2,05	+0,05	+2,5
2,00	1,92	-0,08	-4,0
3,00	2,90	-0,10	-3,3
3,00	3,16	+0,16	+5,3
3,00	3,12	+0,12	+4,0
5,00	5,00	0,00	0,0
5,00	4,85	-0,15	-3,0

Таблица 2

Результаты параллельных определений железа в олове высокой чистоты

№ проб	Найдено Fe, %	Среднее значение, %	Отклонение от среднего, %
31	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$2,34 \cdot 10^{-4}$	-3,8
	$2,50 \cdot 10^{-4}$		+6,8
	$2,20 \cdot 10^{-4}$		-6,0
	$2,38 \cdot 10^{-4}$		+1,6
	$2,30 \cdot 10^{-4}$		-1,6
30	$1,32 \cdot 10^{-4}$	$1,37 \cdot 10^{-4}$	-3,6
	$1,40 \cdot 10^{-4}$		+2,2
	$1,36 \cdot 10^{-4}$		-0,7
	$1,48 \cdot 10^{-4}$		+0,8

Таблица 3

Проверка точности определения железа по второму варианту методики

Взято Fe, мкг	Найдено Fe, мкг	Абсолютная ошибка, мкг	Относительная ошибка, %
2,00	2,25	+0,25	+12,5
2,00	2,30	+0,30	+15,0
2,00	1,95	-0,05	-2,5
2,00	2,10	+0,10	+5,0
2,00	2,00	0,00	0,0

Проверка точности второго варианта методики методом добавок

№ пробы	Навеска олова, г	Добавлено Fe, мкг	Найдено Fe, мкг	Содержание Fe в олове	
				мкг	%
28	0,9972	—	0,975	0,975	$9,75 \cdot 10^{-5}$
	0,9909	2	2,75	0,75	$7,5 \cdot 10^{-5}$
	1,0032	2	2,95	0,95	$9,5 \cdot 10^{-5}$
	0,9992	2	2,90	0,90	$9,0 \cdot 10^{-5}$
	0,9977	2	2,75	0,75	$7,5 \cdot 10^{-5}$

вается 1 час. Затем раствор доводят до 25 мл в мерной колбе и фотометрируют или экстрагируют 1 мл смеси бензола с крезолом и сравнивают со стандартной шкалой так же, как и в первом варианте методики.

По второму варианту методики стандартизируется и значительно сокращается расход комплексообразующей восстанавливающей буферной смеси. На каждое определение железа расходуется лишь по 10 мл смеси. По первому варианту расход смеси на доведение pH раствора до 3,5 сильно колеблется и в отдельных определениях доходит до 50 мл и более.

В табл. 1 и 2 приведена часть данных, полученных нами при проверке точности и воспроизводимости определения следов железа по первой методике, в табл. 3 и 4 — по второй методике.

Выводы

Разработан высокочувствительный метод определения следов железа в олове высокой чистоты. Чувствительность метода при фотокolorиметрическом окончании $2 \cdot 10^{-5}\%$, при окончании методом стандартных серий после экстракции комплекса смесью бензола с крезолом $1 \cdot 10^{-6}\%$. Продолжительность определения 3—4 часа. Ошибка не превышает 10—12% относительных.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Алимарин. Определение закиси железа в минеральных и горных породах. Заводская лаборатория, 9, 545, 1940.
2. Н. С. Полуэктов, В. А. Назаренко. О применении ферродипиридилового комплекса в микрохимическом анализе. Ж. прикл. х., 10, 2105, 1937.
3. Сендел. Колориметрическое определение следов металлов. Госхимиздат, 212, 1949.
4. В. И. Кузнецов и др. Химические реактивы и препараты. М., Госхимиздат., 308, 1953.
5. Grat—Sabonac M., Фотометрическое определение железа в фосфорной кислоте и ее солях, *Analyt. Chim. acta*, № 6, 588, 1957.
6. Б. М. Липшиц, Г. К. Смирнова, Ф. С. Куликов. Определение железа в сурьме высокой чистоты. Заводская лаборатория, 10, 1199, 1961.
7. Grat—Sabonac M. Фотометрическое определение железа при помощи α, α' -дипиридила. РЖ химия № 1, реферат 952, 1959.
8. Gasner. Фотометрическое определение железа в ортофосфатах при помощи α, α' -дипиридила. РЖ химия № 6, 299, реферат 19586, 1957.