

Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК, В. Б. СОКОЛОВИЧ, О. А. ДРЕЛИНА

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ АЛЮМИНИЯ В ОЛОВЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ С ЭРИОХРОМЦИАНИНОМ

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

Из литературы известны работы ряда зарубежных исследователей по применению эриохромцианина для колориметрического определения алюминия в горных породах, железных рудах, цементах, стали, медных и цинковых сплавах при содержании его от 30 до 0,024 процента [1—6].

Водный раствор эриохромцианина имеет оранжево-желтую окраску. С повышением рН раствора его окраска переходит в сине-фиолетовую. С алюминием в присутствии аммиачно-ацетатного буфера он образует растворимый в воде комплекс красно-фиолетового цвета. Мешают определению алюминия катионы трехвалентного железа.

Различные авторы рекомендуют разный состав буферной смеси, различную концентрацию реактива и способы его приготовления. Нет единого мнения об оптимальном рН раствора, необходимом светофильтре и времени выдерживания раствора перед колориметрированием. В литературе нет данных о максимальной чувствительности метода, его точности и воспроизводимости при определении микроколичеств алюминия, недостаточно данных о спектральных характеристиках самого реактива и его комплекса с алюминием.

Нами изучены условия применения эриохромцианина для фотоколориметрического определения следов алюминия в олове высокой чистоты, чувствительность, точность и воспроизводимость метода. В результате проведенных опытов мы установили, что 0,075%-ный водный раствор эриохромцианина достаточно устойчив лишь при прибавлении к нему 5 г хлористого натрия, 5 г азотнокислого натрия и 0,4 мл концентрированной азотной кислоты на каждые 200 мл раствора реактива, как это рекомендует Хилл [4] в одной из последних работ по эриохромцианину. Максимум оптической плотности комплекса наблюдается на ФЭК-Н-57 при зеленом светофильтре с максимумом пропускания в 535 мμ. Оптимальный рН раствора лежит в пределах 6,2—6,6 (рис. 1). Наибольшая интенсивность окраски комплекса алюминия достигается через 5—7 минут после сливания реактивов и сохраняется около 30 минут, затем постепенно уменьшается.

Экспериментально проверив ряд возможных вариантов химической подготовки пробы анализируемого олова высокой чистоты к фотоколориметрическому определению в нем следов алюминия с эриохромцианином, мы в конце концов пришли к методике, позволяющей уверенно

определить 0,1 мкг и менее точно 0,05 мкг алюминия, что составляет при граммовой навеске анализируемого олова $1 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-6}$ процентов.

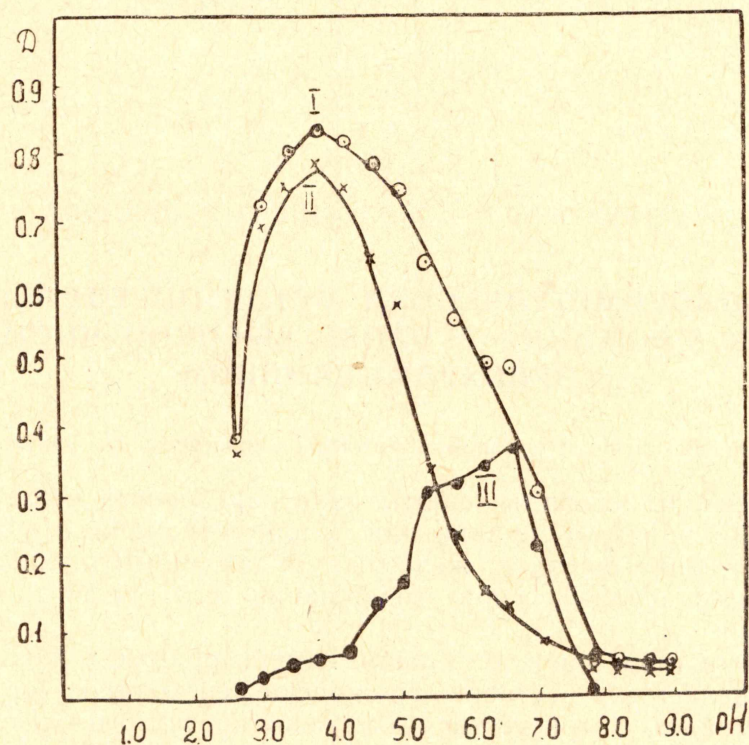


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов эриохромцианина и его комплекса с алюминием от pH раствора: 1 — эриохромцианин и его комплекс с алюминием; 2 — эриохромцианин; 3 — комплекс алюминия с эриохромцианином.

Кювета 3 см, раствор сравнения — бидистиллят, светофильтр с максимумом пропускания в 535 мμ.

Разработанный нами метод основан на разложении навески анализируемого олова смесью соляной кислоты, бромистоводородной кислоты и брома, удалении олова трехкратным выпариванием раствора с соляной кислотой при температуре, не превышающей 80—90°C, растворении сухого остатка в возможно малом количестве соляной кислоты, переведении растворенного остатка в 25 мл мерную колбочку аммиачно-ацетатной буферной смесью, устранении мешающего влияния трехвалентного железа восстановлением его аскорбиновой кислотой, добавлении 0,075%-ного раствора эриохромцианина, доведении объема до 25 мл и фотометрировании образующегося комплекса алюминия после семиминутной выдержки на фотоколориметре-нефелометре ФЭК-Н-57 при зеленом светофильтре с максимумом пропускания в 535 мμ.

Разложение навески и удаление олова длится 3,5—4 часа, фотометрическое окончание 30—40 минут. Ошибка определения не превышает ± 10 —15% относительных.

Соляная кислота, бромистоводородная кислота и бром очищаются от следов алюминия и других металлов трех-четырёхкратной перегонкой в кварцевом перегонном аппарате. Аммиачно-ацетатный буферный раствор с pH 8,3 готовится смешением 460 мл дунормального раствора уксусной кислоты с 540 мл дунормального раствора аммиа-

ка. Раствор уксусной кислоты получают из ледяной кислоты марки «хч», раствор аммиака — из концентрированного аммиака марки «чда». 5%-ный водный раствор аскорбиновой кислоты готовится в день употребления растворением 5 г аскорбиновой кислоты марки «чда» в 100 мл воды. Исходный стандартный раствор алюминия с 1000 мкг алюминия в 1 мл готовится из сульфата алюминия особой чистоты (класса А₂ завода «Красный химик», ВТУ № 3—334—60). Титр раствора устанавливают весовым путем. Рабочие стандартные растворы с содержанием 1 мкг и 0,1 мкг алюминия в 1 мл готовятся в день употребления разбавлением исходного стандартного раствора водой, подкисленной 0,5 мл перегнанной соляной кислоты на 1 литр. Все растворы готовятся на дважды перегнанной воде и хранятся в полиэтиленовой посуде.

Построение калибровочного графика

В ряд мерных колбочек емкостью 25 мл вносится по 8—10 мл аммиачно-ацетатного буфера с рН 8,3, по 6 капель соляной кислоты (1:4), по 0,5 мл 5%-ного свежеприготовленного раствора аскорбиновой кислоты и требуемый объем рабочего стандартного раствора из расчета общего содержания алюминия в пробах в 0,00; 0,05; 0,10; 0,30; 0,50;

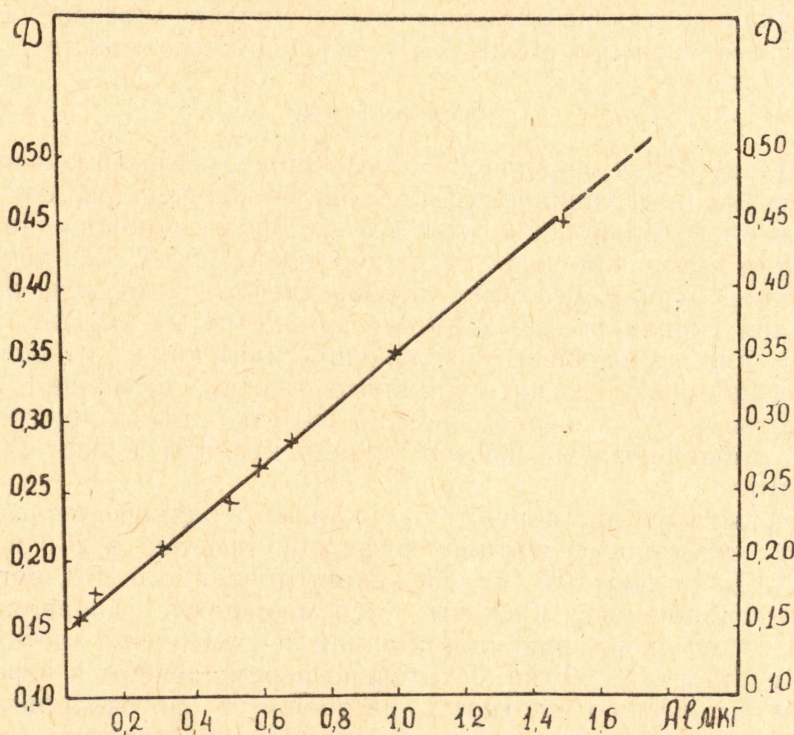


Рис. 2. Калибровочный график для фотоколориметрического определения алюминия с эриохромцианином.

Кювета — 3 см, раствор — бидистиллят, светофильтр с максимумом пропускания в 535 мμ.

0,70; 1,00; 1,30; 1,50 мкг. После перемешивания добавляют по 0,5 мл 0,075%-ного раствора эриохромцианина и аммиачно-ацетатного буферного раствора до метки, тщательно перемешивают и через 7 минут измеряют оптические плотности растворов в 3 см кюветах на фотоколориметре-нефелометре ФЭК-Н-57 при зеленом светофильтре с максимумом

мом пропускания в 535 *mμ*. Раствором сравнения служит бидистиллят. рН растворов перед фотометрированием примерно равен 6,2. В наших опытах мы время от времени его контролировали на рН-метре. На рис. 2 приведен полученный нами калибровочный график.

Подготовка проб олова к анализу

Олово высокой чистоты при отборе проб должно быть защищено от пальцев рук тонкой полиэтиленовой пленкой. Для удобства отбора пробы и ускорения растворения навески, анализируемое олово переводят в тонкие листочки. Для этого в высокий сухой фарфоровый стакан, вымытый хромовой смесью, водой, очищенной соляной кислотой и вновь водой, помещается 5—10 г олова и стакан нагревается на электроплитке несколько выше температуры плавления олова. Расплавленное олово выливают с 20-сантиметровой высоты по каплям на чистую белую глазурованную плитку. Если олово не слишком перегрето, то при этом получают тонкие листочки толщиной от 0,1 до 0,2 мм и средним весом в 1 г.

Отобранную пробу олова на часовом стекле обрабатывают двумя каплями соляной кислоты, отмывают бидистиллятом, сушат сушильной лампой на столике, покрытом тефлоном, в ящике из оргстекла и взвешивают на аналитических весах. Взвешенную пробу сталкивают в кварцевый стаканчик для разложения и взвешивают часовое стекло. По разности веса часового стекла с оловом и пустого стекла узнают вес навески олова.

Ход анализа

К навеске олова в кварцевом стаканчике, покрытом часовым стеклом и погруженном наполовину в холодную воду, добавляют 2 мл концентрированной соляной кислоты, 2,5 мл бромистоводородной кислоты и по каплям осторожно под часовое стекло 1,5—2 мл брома. После прекращения бурной реакции часовое стекло снимается, обмывается и стаканчик ставят под выпарительную лампу на столик, покрытый тефлоном, для дальнейшего разложения навески и удаления олова. Раствор выпаривают до чуть влажного остатка, добавляют 1 мл соляной кислоты (1:1) и выпаривают до сухого остатка при температуре 80—90°C, добавляют еще 0,5 мл соляной кислоты и еще раз выпаривают досуха.

Сухой остаток растворяют в 6 каплях соляной кислоты (1:4) и переводят аммиачно-ацетатной буферной смесью в 25 мл мерную колбочку. Добавляют 0,5 мл свежеприготовленного 5%-ного водного раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают, добавляют 0,5 мл 0,075%-ного раствора эриохромцианина и аммиачно-ацетатного буферного раствора до метки. Тщательно перемешивают и через 7 минут измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре-нефелометре ФЭК-Н-57 в 3 см кюветах при зеленом светофильтре с максимумом пропускания в 535 *mμ*. Раствором сравнения служит бидистиллят. рН-раствора примерно равен 6,2.

Пустая проба проводится через все стадии разложения навески и фотометрируется в аналогичных условиях. От оптической плотности раствора отнимают оптическую плотность пустой пробы и по калибровочному графику определяют содержание алюминия.

Точность и воспроизводимость метода нами проверены на чистых солях алюминия, проведенных через все стадии обработки олова, на смесях солей и образцах олова высокой чистоты. Часть полученных данных приводится в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Проверка точности метода

| Взято алюминия, мкг | Найдено алюминия, мкг | Абсолютная ошибка, мкг | Относительная ошибка, % |
|---------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|
| 0,30 | 0,34 | +0,04 | +13,3 |
| 0,60 | 0,62 | +0,02 | + 3,33 |
| 1,00 | 1,00 | 0,00 | 0,00 |
| 1,30 | 1,28 | -0,02 | - 1,58 |
| 2,00 | 1,86 | -0,14 | - 7,00 |
| 1,00 | 0,89 | -0,11 | -11,0 |
| 0,50 | 0,47 | -0,03 | - 6,00 |

Таблица 2

Результаты параллельных определений алюминия в олове высокой чистоты

| № проб | Найдено алюминия, % | Среднее значение, % | Отклонение от среднего, % |
|--------|---------------------|----------------------|---------------------------|
| 16 | $3,0 \cdot 10^{-5}$ | $3,2 \cdot 10^{-5}$ | - 6,2 |
| | $3,7 \cdot 10^{-5}$ | | +15,6 |
| | $3,0 \cdot 10^{-5}$ | | - 6,2 |
| 30 | $7,5 \cdot 10^{-5}$ | $7,75 \cdot 10^{-5}$ | - 3,2 |
| | $7,2 \cdot 10^{-5}$ | | - 7,1 |
| | $8,3 \cdot 10^{-5}$ | | + 7,1 |
| | $8,0 \cdot 10^{-5}$ | | + 3,2 |

Выводы

Разработан высокочувствительный фотоколориметрический метод определения следов алюминия с эриохромцианином. Чувствительность метода $1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-6} \%$. Продолжительность определения 4—5 часов. Ошибка не превышает 10—15% относительных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dozinel Charles. Спектрофотометрическое определение алюминия в медных сплавах. *Chim. analyt.*, 38, 244, 7, 1956.
2. Walgraff Maria. Фотометрическое определение алюминия, железа и титана в цементах. *Zement — Kalk — Gips*, 9, 186, 5, 1956.
3. Uno T. Hill. Прямое фотометрическое определение алюминия в железных рудах. *Analytical Chemistry*, 28, 1419, 9, 1956.
4. Uno T. Hill. Фотометрическое определение алюминия в стали. *Analytical Chemistry*, 31, 429, 3, 1959.
5. Minissi Claudio Z., Rozado Epifinio. Определение небольших количеств алюминия в цинке. *An. Asoc. quim. argent.*, 49, 22, 1, 1961.
6. Лю-Го-Цзюнь. Прямой метод фотометрического определения алюминия в горных породах. Реферативный журнал химия, 15, реферат 53123, 1959.