

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.4+546.766

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ
(II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
ФИОЛЕТОВОГО И ИЗОАМИЛАЦЕТАТА

В. М. ТАРАЯН, Е. Н. ОВСЕПЯН и С. П. ЛЕБЕДЕВА

Ереванский государственный университет
Ереванский отдел неорганических материалов ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 25 IX 1979

Изучена экстракция броммеркуриата изоамилацетатом из бромистоводородной среды в виде полного ассоциата с кристаллическим фиолетовым. Максимум поглощения экстракта соединения наблюдается при 595 м. Кажущийся коэффициент молярного поглощения изоамилацетатного экстракта $\epsilon = 9,6 \cdot 10^4$. Закон Бера соблюдается для 0,1—5,0 мкг Hg (II)/мл. Отношение компонентов в экстрагирующемся ионном ассоциате равно 1:1. Определению ртути (II) мешают золото, таллий, сурьма, кадмий и свинец.

Рис. 2, табл. 3, библиограф. ссылки 2.

Ранее было показано, что кристаллический фиолетовый (КФ) может быть применен как реагент для экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств ртути (II) в солянокислой и бромистоводородной средах с использованием экстрагентов бензола или смеси (1:4) бензола с этиловым эфиром, соответственно [1], а также в сернокислых растворах в виде соединений хлор- и броммеркуриатов при использовании соответственно бензола или смеси (1:1) бутилацетата с диизопропиловым эфиром [2].

В настоящей работе изучено взаимодействие броммеркуриата с КФ в бромистоводородной среде при использовании менее токсичного органического растворителя—изоамилацетата.

Экспериментальная часть

Рабочий раствор ртути (II) готовили разбавлением запасного раствора, во избежание гидролиза его подкисляли бромистоводородной кислотой. Титр установлен по гарантийному препарату хлорида натрия с индикатором дифенилкарбазидом, а также потенциометрически.

Равновесные значения рН водной фазы измеряли стеклянным электродом (ламповый потенциометр рН 262), оптическую плотность—на спектрофотометрах СФ-4А и СФ-26.

Броммеркуриат образует с КФ в среде бромистоводородной кислоты ионный ассоциат, хорошо экстрагируемый смесью (1 : 4) бензола с диэтиловым эфиром. Изоамилацетат тот же ионный ассоциат извлекает практически количественно и почти не экстрагирует простую соль красителя (табл. 1).

Таблица 1

Извлечение броммеркуриата КФ некоторыми органическими растворителями

Экстрагент	Диэл. пост.	Ахол.	Асоед.
Бензол	0	0,050	0,093
Диэтиловый эфир	1,15	0,017	0,370
Изоамилацетат	1,85	0,015	0,469
Этилацетат	1,81	0,160	0,370
Бутилацетат	1,84	0,186	0,310

Кривые светопоглощения изоамилацетатных экстрактов ионного ассоциата в зависимости от кислотности водной фазы имеют максимум при 595 мμ (рис. 1).

Положение максимума для КФ и соединения, начиная с рН 2,0, не зависит от кислотности водного раствора. Максимальный переход соединения в органический растворитель наблюдается при рН 0,9—1,2.

По кривым зависимости оптической плотности от концентрации аниона-лиганда, а также красителя, выяснено, что для образования соединения броммеркуриата с КФ необходимы концентрации $4 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}$ М бромида калия и $2,6 \cdot 10^{-4}$ — $6,12 \cdot 10^{-4}$ М КФ.

Ионный ассоциат количественно экстрагируется при однократной экстракции 1—2-минутным встряхиванием. Экстракты устойчивы в течение часа. Закон Бера соблюдается для 0,1—5,0 мкг Hg^{2+} /мл. Среднее значение кажущегося коэффициента молярного погашения равно $9,6 \cdot 10^4$.

Отношение броммеркуриат-аниона к катиону КФ установлено методами изомолярной серии, прямой Асмуса и сдвига равновесия (рис. 2), которыми найдено, что $Hg(II) : K\Phi^{2+} = 1 : 1$. При оптимальной кислотности, а также выше и ниже нее, соотношение остается 1 : 1, т. е. в образовании ионного ассоциата принимает участие $HgBr_3^-$ -анион. Для подтверждения этого было проведено амперометрическое исследование экстракта ионного ассоциата на содержание бромида. Экстракты ионных ассоциатов готовили при различной кислотности водной фазы, отделяли их, выпаривали до сухого остатка, последний растворяли в дистиллированной воде и проводили цементацию ртути (II) на медную проволоку,

предварительно очищенную нагреванием в разбавленной азотной кислоте. В растворе после цементации ртути (II) амперометрическим титрованием раствором нитрата серебра определяли бромид-ион. Фоном служил насыщенный раствор нитрата калия. Электрод сравнения — ртутроидидный, индикаторный электрод — вращающийся платиновый электрод. Использовали обычную амперометрическую установку без наложения внешнего напряжения.

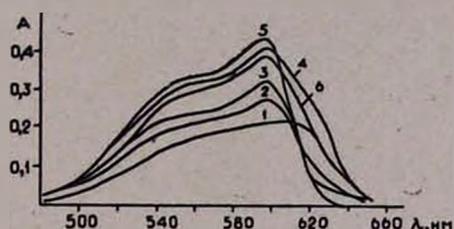


Рис. 1. Поглощение изоамилацетатных экстрактов соединений броммеркуриата с КФ из бромистоводородной среды в зависимости от кислотности раствора: 1 — pH 3,15; 2 — pH 2,0; 3 — pH 1,7; 4 — pH 1,4; 5 — pH 1,2; 2,1; 1,0; 0,9; 6 — pH 0,83. $C = 0,9$ мкг/мл; $l = 1$ см. Оптическая плотность измерялась относительно холостого экстракта.

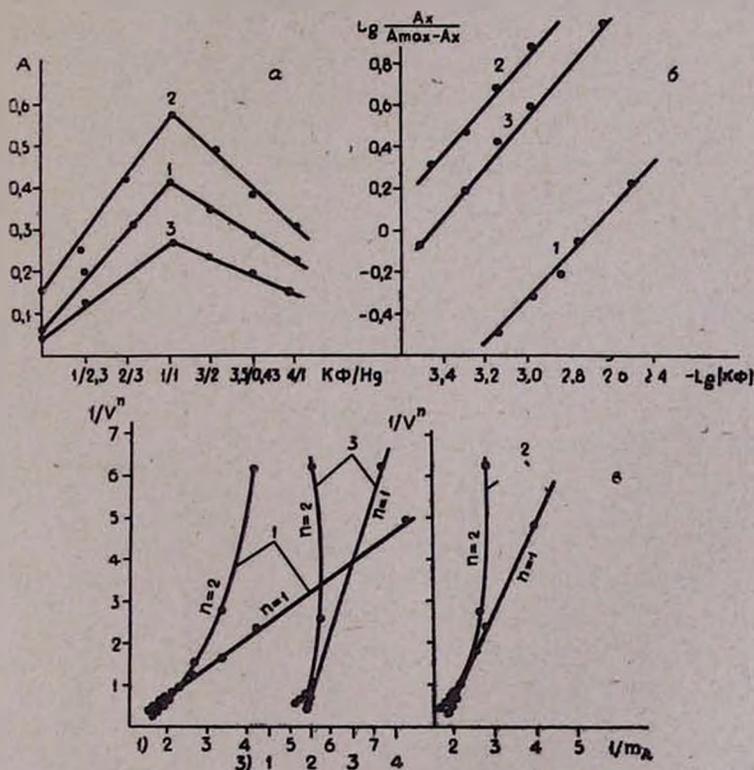
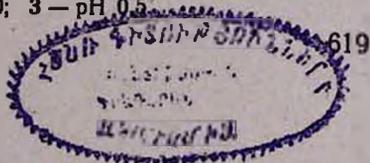


Рис. 2. Молярные отношения броммеркуриата к катиону КФ: а) методом изо-молярной диаграммы: 1 — pH 0,8; 2 — pH 1,0; 3 — pH 2,0; сум. конц. $4,5 \cdot 10^{-5}$ М; б) методом сдвига равновесия: 1 — pH 1,2; 2 — pH 2,5; $l = 1$ см; в) методом Асмуса: 1 — pH 1,2; 2 — pH 2,0; 3 — pH 0,5.



Титровали растворы, полученные при кислотностях водной фазы рН 0,5; 0,8; 2,0 1,2. Во всех случаях соотношение $\text{Hg}^{+2}:\text{Br}^- = 1:3$. Изучено влияние посторонних и сопутствующих ионов на избирательность экстракции ионного ассоциата (табл. 2). В оптимальных условиях образования и экстракции броммеркуриата с КФ в среде бромистоводородной кислоты определению ртути (II) мешают золото, таллий, сурьма, несколько менее—кадмий и свинец. Из табл. 3 видно, что предлагаемый метод определения Hg (II) достаточно надежен.

Таблица 2
Влияние посторонних ионов на избирательность экстракции ассоциата броммеркуриата с КФ

И о н	$K = \frac{[\text{ион}]^*}{[\text{HgBr}_3^-]**}$	И о н	K
Co	89600	Mn	360
Ca	1800	Cu	360
Zn	3200	Pb	23,9
Ni	2000	Cl^-	10400
Fe (III)	1190	SO_4^{2-}	3200
Al	3200	PO_4^{3-}	3200
Mg	800	NO_3^-	8950
Cd	11,9		

* [ион] — концентрация постороннего иона, которая еще не мешает определению;

** $[\text{HgBr}_3^-] = 2,56 \cdot 10^{-6}$ М.

Таблица 3
Погрешности измерения оптической плотности исследуемых экстрактов:
 $n=7$; $t_{\alpha, k} = 2,447$; $\alpha=0,95$; $k=6$

A_i	\bar{A}	$(A_i - \bar{A})^2$	S	E_n	$E_{\text{отн.}}, \%$	$\alpha = \bar{A} \pm E_n$
0,463	0,449	$22,06 \cdot 10^{-4}$	$1,92 \cdot 10^{-2}$	$1,92 \cdot 10^{-2}$	4,28	$0,449 \pm 0,01$
0,461						
0,461						
0,415						
0,440						
0,450						
0,427						

n — число вариант; \bar{A} — среднее арифметическое из n вариант; S — средняя квадратичная ошибка; E — надежность прямого определения; α — надежность; $t_{\alpha, k}$ — коэффициент Стьюдента; $E_{\text{отн.}}$ — вероятная относительная погрешность, %; α — доверительный интервал.

Изоамилацетат в качестве экстрагента при определении ртути (II) в виде ионного ассоциата броммеркуриата с КФ дает такие же результаты, как и ранее примененная смесь (1:4) бензола с диэтиловым эфиром. Чувствительность определения остается практически такой же. Следовательно, названная смесь с успехом может быть заменена менее токсичным изоамилацетатом.

ՍՆԻԻԿԻ (II) ԷՔՍԱԿՑԻՈՆ-ՉՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ԴԱՆՈՒՇԱԿԱԳՈՒՅՆԻ ԵՎ ԻՋՈԱՄԻԼԱՑԵՏԱՍԻ ԿԻՐԱՌՄԱՄԲ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՑԱՆ, Ե. Ն. ՂՈՎՍԵՓՅԱՆ և Ս. Պ. ԼԵԲԵԴԵՎԱ

Հետազոտված և որոշված է բրոմաջրածնական թթվի միջավայրից բրոմ-մերկուրիատ-բյուրեղական մանուշակագույն իոնական ասոցիատի առաջացման օպտիմալ պայմանները: Ստացված իոնական ասոցիատի առավելագույն լուսակլանումը դիտվում է 595 նմ ալիքի դեպքում: Իոնական ասոցիատը մաքսիմալ չափով էքստրակտվում է 0,9—1,2 pH-ի սահմաններում, Բերրի օրենքին ենթարկվում է 0,1—5,0 մկգ/մլ կոնցենտրացիայի սահմաններում, մարման մոլյար գործակցի միջին արժեքն է 9,61.10⁴: Երեք մեթոդներով հետազոտված է նկարագրվող միացութային մեջ սնդիկի ացիդոկոմպլեքսի հարաբերությունը բյուրեղական մանուշակագույն կատիոնին (1:1): էքստրակտի օպտիկական խտութային արժեքը կայուն է մեկ ժամվա ընթացքում: Ասոցիատի լրիվ կորզման համար բավարար է միանվագ էքստրակցիան և մեկ րոպե թափահարում:

Որոշմանը խանգարում են ոսկին, թալիումը, կադմիումը, կապարը, անտիմոնը:

EXTRACTIVE-PHOTOMETRIC INVESTIGATIONS OF BROMOMERCURATE-CRYSTAL VIOLET-ISOAMYL ACETATE SYSTEMS

V. M. TARAYAN, E. N. OVSEPIAN and S. P. LEBEDEVA

The extraction of bromomercurate from a hydrobromic acid medium in the form of its ionic associate with crystal violet isoamyl acetate has been investigated. A maximum absorption of the compound extract has been observed at a wavelength of 595 nm. The ionic associate was completely extracted within the range of 0.9—1.2 pH values. Submission to the fundamental law of photometry was observed at Hg (II) concentrations of 0.1—5.0 *mcg/cc*. The ratio of the components in the extractable ion associate was found to be equal to 1:1. Gold, thallium, calcium, lead and stibium interfere with the determinations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, Арм. хим. ж., 23, 1085 (1970).
 2. С. П. Лебедева, В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Арм. хим. ж., 25, 488 (1972).