

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.432—546.723

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ТИАЗИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Ж. М. АРСАМЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 15 X 1995

Для определения микрограммовых количеств железа ранее нами были применены красители трифенилметанового [1, 2], родаминового [3, 4], диазинового [5], оксазинового (6) рядов. Из тиазиновых красителей был использован тетраметилтионин (ТМТ) [7].

Настоящее сообщение посвящено исследованию возможности применения других представителей тиазинового ряда: триметилтионина (ТрМТ), диметилтионина (ДМТ), толуидинового голубого (ТГ), тионина (Т) — для определения микрограммовых количеств железа. Проведена сравнительная характеристика экстракционно-фотометрического определения железа тиазиновыми красителями.

Экспериментальная часть

Раствор железа (III) готовили растворением навески  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 6М НСl. Титр запасного раствора устанавливали меркуроредуктометрически [8]. При дальнейшем разбавлении использовали 7М НСl. Растворы красителей готовили по навеске препаратов в воде. Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре «СФ-16».

Установлено, что эти красители с хлорферрат-ионом  $[\text{FeCl}_4]^-$  образуют ионные ассоциаты (ИА) синего цвета, которые извлекаются из водной фазы органическими растворителями. Экстракционное равновесие достигается за минуту.

Оптимальные условия образования и экстракции хлорферрата с названными красителями приведены в табл. I.

Обсуждение результатов

Из табл. I следует, что все исследованные реагенты оказались реакционноспособными по отношению к хлорферрат-аниону  $(\text{FeCl}_4)^-$  только в заметно кислой среде (5,0—8,0 М НСl), что обеспечивает образование аниона  $(\text{FeCl}_4)^-$ . Одновременно они обладают высокой чувствительностью. Продукты реакции устойчивы во времени и на свету. Так, окрашенные экстракты устойчивы в течение 5 дней (ТМТ), 25 ч (ТрМТ), (ДМТ), (Т), 48 ч (ТГ).

Таблица 1

Характеристика реагентов красителей и их соединений с  $FeCl_4^-$  ионом  
(основные экспериментальные данные по экстракционно-фотометрическому определению железа)

Реагент	Экстрагент	$\lambda$ , экстракта, нм	Оптимальная кислотность $HCl$ , M	Концентрация красителя, M	Поднятие- мость эквива- лента, мкг/мл	Мол. коэффи- циент (в то- поглощении)	Чувстви- тельность метода, мкг/мл
ТМТ	Дихлорэтан — трихлорэтилен (2:1)	655—660	6,0—7,5	$1,5 \cdot 10^{-3}$ — $2,4 \cdot 10^{-3}$	0,2—7,0	$8,0 \cdot 10^4 \pm 300$	0,072
ТрМТ	Дихлорэтан — трихлорэтилен (6:1)	650—655	6,5—7,5	$4,0 \cdot 10^{-4}$ — $4,76 \cdot 10^{-4}$	0,4—5,0	$6,1 \cdot 10^4 \pm 700$	0,602
ДМТ	Дихлорэтан	645—650	7,0—8,0	$3,42 \cdot 10^{-4}$ — $5,50 \cdot 10^{-4}$	0,5—6,0	$4,1 \cdot 10^4 \pm 700$	0,943
ТГ	Дихлорэтан	640—645	5,0—8,0	$1,8 \cdot 10^{-4}$ — $3,0 \cdot 10^{-4}$	2,0—24	$1,0 \cdot 10^4 \pm 300$	1,20
Т	Дихлорэтан	635—640	5,5—7,5	$1,9 \cdot 10^{-4}$ — $3,5 \cdot 10^{-4}$	2,5—30	$1,0 \cdot 10^4$	1,40

При сопоставлении спектров поглощения водных растворов красителей со спектрами их экстрактов четко видно, что в образовании ИА принимает участие однопротонированная форма красителя. Это хорошо согласуется с теорией экстракционных процессов, поскольку состав всех изученных ионных ассоциатов равен 1:1, т. е. стехиометрическое отношение хлорферрат-иона к катионам красителей равно 1:1, что было установлено методами прямой линии Асмуса, сдвига равновесия и изомольных серий.

Диапазон определяемой концентрации железа и чувствительность триазиновых красителей увеличиваются в ряду  $T \rightarrow TG \rightarrow DMT \rightarrow TrMT \rightarrow TMT$ , что следует объяснить синергетическим эффектом «утяжеления». С другой стороны, в этом ряду увеличивается число метильных групп в молекулах красителей, т. е. вместо гидрофильных  $-NH_2$  групп присутствуют гидрофобные метильные группы, что и приводит к повышению чувствительности красителей.

Триазиновые красители по чувствительности уступают красителям трифенилметанового ряда [1, 2], однако они достаточно избирательны и отличаются высокой воспроизводимостью результатов.

Замена солянокислой среды сернокислой с добавлением  $NaCl$  неблагоприятно сказывается на чувствительности этих красителей. Это объясняется уменьшением растворимости  $NaCl$  при высоких значениях концентрации серной кислоты. Применение  $Br^-$  в качестве аниона-лиганда резко увеличивает ОП «холостого» опыта.

На основании полученных данных разработаны экстракционно-фотометрические методы определения микрограммовых количеств железа в природных силикатах, оконном стекле и никелевых сплавах с использованием наиболее чувствительных реагентов-красителей:  $TMT$  (7),  $TrMT$ ,  $DMT$  (табл. 2). Краситель  $TG$  применен для определения железа в силикате с высоким содержанием железа (1,277%), найдено 1,285% ( $Sr = 1,3 \cdot 10^{-2}$ ).

### Определение железа в оконном стекле

Навеску измельченного стекла (0,2 г) помещают в платиновую чашку, приливают 3 мл  $H_2SO_4$  (1:1) и 4 мл  $HF$  ( $d=1,1$ ), осторожно нагревают на слабом огне. При необходимости прибавляют еще 3 мл  $HF$  и опять нагревают до полного разложения пробы и прекращения выделения  $SO_3$ . Стенки чашки ополаскивают водой и опять выпаривают досуха, остаток растворяют в 7,0 М  $HCl$ . Раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют до метки 7,0 М  $HCl$ .

В делительной воронке к аликвотной части раствора прибавляют 7,0 М  $HCl$ , до конечного объема водной фазы 4,5 мл, приливают 0,6 мл 0,1%, раствора  $TrMT$  или  $DMT$ , 5 мл смеси дихлорэтана с трихлорэтиленом (6:1) ( $TrMT$ ) или 5 мл дихлорэтана ( $DMT$ ), встряхивают 2 мин. ( $TrMT$ ) или 1 мин. ( $DMT$ ), органическую фазу отделяют и измеряют ОП на спектрофотометре «СФ-16» при длине волны  $\lambda = 648$  нм

( $b=0.5$  см) (ТрМТ) или  $\lambda=652$  нм ( $b=0.3$  см) (ДМТ). Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Определение железа в оконном стекле, силикатах и сплавах

Краситель	Субъект	Железо		Ст. $10^{-2}$
		изъято	найдено	
ДМТ	Стекло	0,0610	0,0605	5,0
	Квалин	0,6685	0,6678	4,1
	Никелевый сплав	0,1380	0,1340	1,1
ТрМТ	Стекло	0,1950	0,1895	5,7
	Силикат	0,6385	0,6440	1,3
	Никелевый сплав	0,9850	0,9702	1,6

### Определение железа в силикатах

Навеску силикатной пробы (0,5 г) сплавляют в платиновом тигле с 3 г смеси (2:1) безводной соды и буры до получения прозрачного плава. Последний растворяют в 20—30 мл HCl (2:1), раствор переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, доливают до метки воду\*. Определение железа продолжают так же, как и при анализе железа в стекле. Результаты приведены в табл. 2.

### Определение железа в никелевых сплавах

Навеску сплава (0,1 г) растворяют в царской водке при нагревании. Приливают 3—5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), раствор выпаривают до появления паров SO<sub>3</sub>. Остаток охлаждают, растворяют при нагревании в 7,0 М HCl, раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, доливают до метки 7,0 М HCl. Далее определение железа продолжают по вышеописанной методике. Результаты приведены в табл. 2.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Арстамян Ж. М.—Уч. зап. ЕГУ, 1982, № 1, с. 115.
2. Арстамян Ж. М.—Уч. зап. ЕГУ, 1983, № 1, с. 99.
3. Арстамян Ж. М., Манисян Т. М.—Уч. зап. ЕГУ, 1987, № 1, с. 99.
4. Арстамян Ж. М.—Уч. зап. ЕГУ, 1991, № 1, с. 81.
5. Арстамян Ж. М.—Уч. зап. ЕГУ, 1988, № 2, с. 82.
6. Арстамян Ж. М.—Арм. хим. ж., 1993, Т. 46, № 1—2, с. 28.
7. Арстамян Ж. М.—Уч. зап. ЕГУ, 1984, № 1, с. 104.
8. Тараян В. М.—Меркуроредуктометрия. Ереван, изд. ЕГУ, 1980, с. 49.

\* При определении только железа плав растворяют в 7 М HCl, раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, доливают до метки 7 М HCl.