

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.4+546.723+549.6+543.3

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА МЕТИЛОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

Ж. М. АРСТАМЯН, Г. Т. МУШЕГЯН и С. Д. ЕГИАЗАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 18 II 2002

Исследовано взаимодействие хлоридного анионного комплекса железа (III) с основным красителем трифенилметанового ряда – метиловым зеленым. Установлены оптимальные условия образования и экстракции ионного ассоциата: кислотность водной фазы, концентрация красителя, подчиняемость основному закону фотометрии, состав ионного ассоциата и т.д. Разработанная методика применена для определения железа в минеральной воде “Джермук” и в промстоках.

Табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Железо – необходимый элемент в жизнедеятельности человека. Недостаточность железа приводит к заболеваниям кроветворной системы и нарушению развития детей. Однако при повышенных содержаниях оно токсично. Так, при употреблении железа более 200 мг в день наступает гипатический сидероз. Железо является также сильным окислителем и вызывает нежелательные явления. Поэтому аналитический контроль за содержанием железа в объектах окружающей среды, в частности, в природных и сточных водах, нужно проводить достаточно надежными методами. Приведенные в литературе данные по этому вопросу немногочисленны. Так, для определения железа в питьевой и поверхностных водах (ПДК 0,3-1,0 мг Fe/л) применяется твердофазная спектрофотометрия с мембранной фильтрацией, где используется катионообменник КУ-23 для сорбции фенантролината железа(II) [1,2]. Для определения железа в водах горных источников, в сточной и питьевой водах, применяется экстракционно-спектрофотометрический метод

с дибензоилметаном и триоктилфосфиноксидом в присутствии различных пиридиновых оснований. В качестве экстрагента применяется бензол, в качестве восстановителя – гидроксиламин [3]. Сульфосалициловая кислота применяется для определения общего содержания железа и отдельного определения его обеих форм [4]. Однако вышеприведенные методы малочувствительны и недостаточно селективны.

Ранее нами была показана возможность экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств железа основными красителями различных рядов: трифенилметанового [5,6], тиазинового [7], родаминового [8] и др.

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения красителя трифенилметанового ряда – метилового зеленого (МЗ) для определения железа в природных и сточных водах. В отличие от других трифенилметановых красителей МЗ содержит двухзарядный катион. Согласно литературным данным, такие красители с однозарядными анионами образуют неэкстрагирующийся ионный ассоциат. С этой точки зрения исследование взаимодействия Fe(III) с МЗ представляет большой интерес.

Экспериментальная часть

Раствор железа(III) готовили растворением навески $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 6,0 М HCl. Титр раствора устанавливали меркуроредуктометрическим методом [9]. Рабочие растворы получали разбавлением запасного раствора 8,0 М соляной кислотой. Раствор красителя готовили растворением навески препарата марки “Reanal” в дистиллированной воде. Оптическую плотность (ОП) растворов измеряли на спектрофотометре “СФ-16”.

В качестве экстрагентов испытаны углеводороды, их хлорпроизводные, сложные эфиры, а также их бинарные смеси. Максимальное значение ОП ионного ассоциата и минимальное значение ОП “холостого опыта” наблюдается при применении смеси дихлорэтана с бензолом (2:1). Хлоридный анионный комплекс железа (III) практически полностью однократно экстрагируется из 7,0-8,0 М по HCl растворов. Максимум светопоглощения наблюдается при длине волны $\lambda = 630 \text{ нм}$. Оптимальная концентрация реагента-красителя составляет $8,2 \cdot 10^{-4}$ – $1,64 \cdot 10^{-3}$ М. При дальнейшем увеличении концентрации красителя ОП “холостого опыта” повышается, что приводит к понижению ОП ионного ассоциата. Экстракционное равновесие создается за минуту. Методом повторной экстракции определяли фактор извлечения: $R=0,96$. Окраска экстрактов ионного ассоциата сохраняется в течение 24 ч. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале концентраций 0,1-5,0 мкг Fe/мл. На основании данных калибровочного графика рассчитан средний молярный коэффициент погашения: $\epsilon_{630} = 6,0 \cdot 10^4 \pm 500 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия определено соотношение катиона красителя к хлоридному анионному

комплексу железа(III) в ионном ассоциате – 1:1. Состав ионного ассоциата можно представить как $[\text{кр.}]^+[\text{FeCl}_4]^-$.

Таким образом, вопреки литературным данным, нам удалось осуществить количественное извлечение ИА железа(III) с МЗ. Применение растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью сдвигает $[\text{H}^+]$ в более кислую область, что связано с дезагрегацией красителя, входящего в состав тройного комплекса, и образованием реакционноспособной мономерной формы красителя, имеющей более высокий молярный коэффициент погашения.

Изучено влияние ряда элементов, сопутствующих железу в водах. Определению 2,0 мкг железа не мешают: $4,8 \cdot 10^4$ -кратные количества Ca, Mg, $2,9 \cdot 10^4$ -кратные Al, Ni, Zn, $6,26 \cdot 10^3$ -кратные Cd, $2,7(10^3)$ -кратные Cr(VI), Mn. Мешают свинец, медь, кобальт.

На основании установленных нами оптимальных условий экстракции разработанная методика успешно применена для определения микрограммовых количеств железа в минеральной воде “Джермук” и в промстоках гальванического производства.

Определение железа в минеральной воде “Джермук”¹ и в промстоках². Пробу минеральной воды или промстоков (25 мл) выпаривают в фарфоровой чашке до влажных солей. Остаток растворяют в 8,0 М HCl³ и в 25 мл мерной колбе доливают до метки 8,0 М HCl.

В делительной воронке к аликвотной части раствора (2 мл) приливают 2,5 мл 8,0 М HCl, 0,5 мл 0,2% раствора МЗ, 5,0 мл смеси дихлорэтана с бензолом (2:1), встряхивают 1,0 мин, отделяют органическую фазу и измеряют ОП при длине волны $\lambda=630$ нм, $v=0,1$ см. Математическая обработка результатов приведена в таблице.

Таблица

**Правильность результатов анализа.
Проверка методом добавок ($P=0,95$, $n=6$).**

Объект	Железо, мкг		$\overline{\Delta C_x}$	$S_r \cdot 10^{-2}$	$\overline{\Delta C_x} \pm t_\alpha \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$
	введено	найдено			
Минеральная вода “Джермук”, скважина 2161	–	7,70			
	10	18,10	10,40	1,56	$10,40 \pm 0,170$
	10	17,96	10,26	1,91	$10,26 \pm 0,206$
Промстоки	–	12,30			
	10	22,45	10,15	1,98	$10,15 \pm 0,209$
	10	22,25	9,95	2,10	$9,95 \pm 0,220$

Метод менее чувствителен, но более избирателен, чем методы определения железа с другими трифенилметановыми красителями.

¹ В минеральной воде мешающие ионы отсутствуют.

² Проводили контроль оставшегося в водое Fe(III) после очищения пробных вод от тяжелых металлов.

³ При наличии мутности раствор фильтруют.

**ԵՐԿԱԹԻ ԷՔՍՏՐԱԿՏԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՄԵԹԻԼ ԿԱՆԱՉՈՎ
ԲՆԱԿԱՆ ՋՐԵՐՈՒՄ ԵՎ ԱՐՏԱԳՐԱԿԱՆ ՀՈՍՔԱՋՐԵՐՈՒՄ**

Ժ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ, Գ. Տ. ՄՈՒՇԵԴՅԱՆ և Ս. Դ. ԵՂԻԱԶԱՐՅԱՆ

Հետազոտված է երկաթի/III/ քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութ մեթիլ կանաչի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է դիքլորէթանի և բենզոլի /2:1/ հարաբերությամբ խառնուրդով 7,0-8,0 Մ աղաթթվի միջավայրում: Լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվում է երկաթի 0,1-5,0 մկգ/մլ քանակների դեպքում $\varepsilon = 6,0 \cdot 10^4 \pm 500$ լ·մոլ⁻¹·սմ⁻¹: Ասմուսի և հավասարակշռության տեղաշարժի մեթոդներով որոշվել է բաղադրիչների մոլյար հարաբերությունը իոնական ասոցիատում: Այն կազմում է 1:1: Ուսումնասիրված է երկաթին ուղեկցող տարրերի խանգարիչ ազդեցությունը: Մշակված մեթոդը կիրառվել է “Ջերմուկ” հանքային ջրում և արտադրական հոսքաջրերում երկաթը որոշելու համար:

**EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF IRON
BY METHYLGREEN IN NATURAL AND WASTEWATERS**

Zh. M. ARSTAMYAN, G. T. MUSHEGHYAN and S. D. EGHIAZARYAN

An interaction of iron (III) chloride anionic complex with threephenylmethane basic dye-methylgreen has been studied. The colored ion associate could be extracted by the mixture (2:1) dichlorethane and bensol in 7-8 M hydrochloric acid solutions. Maximal extinction observed in wavelenght $\lambda = 625-635$ nm. The optimal quantities of die-reagents are $8,2 \cdot 10^{-4}$ - $1,64 \cdot 10^{-3}$ M. The extracts of ionic associate are submitted to be main low of spectrophotometer in the 0,1-5,0 mcg/ml range of iron (III) contents. Effective coefficient of molar extinction equals to $6,0 \cdot 10^4$ l·mol⁻¹·cm⁻¹. The molar ratio between iron (III) chloride complex and methylgreen in forming compound has been determined, which 1:1. The influence of accompanying and interfering elements on the determination of iron has been studied. Methods elaborated have been applied for determination of iron in mineral waters “Jermuk” and waste waters of galvanic plants.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Богословская Т.А. // ЖАХ, 1990, т. 45, №8, с. 1624.
- [2] Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Богословская Т.А. // Химия и технология воды, 1989, т. 11, №8, с. 716.
- [3] Алексеевский В.А. // ЖАХ, 1988, т. 43, №3, с. 472.
- [4] Шарло Г. Методы аналитической химии. М., Химия, 1969, с. 771.
- [5] Арстамян Ж.М. // Уч. зап. ЕГУ, 1982, №1, с. 115.
- [6] Арстамян Ж.М. // Уч. зап. ЕГУ, 1983, №1, с. 99.
- [7] Арстамян Ж.М. // Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, №1-3, с. 105.
- [8] Арстамян Ж.М. // Уч. зап. ЕГУ, 1993, №1, с. 67.
- [9] Тараян В.М. Меркуроредуктометрия. Ереван, 1980, с. 49.