

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 535.65.546.621:661.183.6

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ
АЛЮМИНИЯ В ЩЕЛОЧНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ РАСТВОРАХ
И ЕРЕВАНИТАХ АЛЮМИНОНЫМ МЕТОДОМ

М. С. МОВСЕСЯН и Ш. К. МАНУКЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 XI 1975

Установлено, что для определения микроколичеств алюминия в щелочно-кремнеземистых растворах и ереванитах алюминоным методом необходимо применение буферного раствора $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$ при pH среды 5,5 и времени развития окраски растворов 3 часа. Растворы сравниваются с дистиллированной водой.

С помощью математической обработки экспериментальных данных значений оптических плотностей растворов доказана надежность методики анализа, составлено уравнение прямой калибровочного графика и определены микроколичества алюминия в щелочно-кремнеземистых растворах и ереванитах. При этом отклонение не превышало 1,9%.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 13.

При комплексной переработке нефелиновых сиенитов по способу Манвеляна [1] важное место занимает получение особо чистых веществ, в том числе и ереванитов разных марок высокой чистоты (примеси порядка 10^{-3} %) для варки различных стекол. На Разданском горно-химическом комбинате предусматривается производство ереванитов марок 25;10;3 для варки качественных сортов стекол.

Важное значение имеет аналитический контроль чистоты полученных продуктов на содержание примесей нежелательных элементов (Fe, Al, Ca, Mg и т. п.). В настоящее время широко распространены высокочувствительные фотометрические (спектрофотометрические) методы анализа, позволяющие определить микроколичества (до 10^{-7} %) различных веществ [3—10].

Цель настоящей работы—определение алюминия в щелочно-кремнеземистых растворах и ереванитах с применением алюминона в зависимости от pH среды, времени развития окраски, типа используемых буферных растворов и т. п.

В работе [3] указывается на образование интенсивно окрашенного в красный цвет комплекса алюминия с алюминоном в нейтральной или слабощелочной среде (буфер, ацетат—уксусная кислота). В щелочной сре-

де чувствительность реакции комплексообразования уменьшается, лаки становятся менее устойчивыми. Поэтому нами были использованы буферные растворы $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl}$; $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$ при рН 4,5 и 5,5.

Приготовление буферного раствора (0,2 мг/экв CH_3COONa , 0,025 мг/экв HCl в 1 л и 100 мл $\text{CH}_3\text{COOH} + 120$ мл аммиачной воды на 1 л раствора) осуществлялось согласно [3, 4]. Для построения калибровочного графика стандартные растворы были приготовлены из исходного раствора алюминия с концентрацией 0,01 г/л в объеме 3;6;9;12;15;18;21;24 мл. Раствор алюминия готовился из AlCl_3 марки «х. ч.». Пробу исходного раствора переносили в 50 мл мерную колбу, добавляли буферный раствор (рН 4,5 и 5,5) и 0,1% раствор алюминона и доводили дистиллированной водой объем до метки. После перемешивания производили фотометрирование растворов через 3 и 12 час. относительно нулевого раствора (дистиллированная вода и дистиллированная вода с добавлением буферного и алюминонового растворов в тех же пропорциях, что и в стандартных растворах). Систематические измерения стандартных растворов на приборе ФЭК—56М проводили при светофильтре № 8 с длиной волны $\lambda = 597$ нм в интервале оптической плотности 0,038—0,22 в стеклянных кюветах 30,75 мм. Для каждого раствора производили по 3 отсчета оптической плотности и брали их среднеарифметические значения. Перед измерением растворы выдерживали до температуры окружающей среды. При построении калибровочного графика оказалось, что значения оптических плотностей имеют большое отклонение от первоначального. Опыты показали, что на значения оптической плотности раствора влияют рН среды, время развития окраски, тип буферных и холостных растворов. С этой целью были приготовлены стандартные растворы с рН 4,5 и 5,5 с временем развития окраски (выдержка растворов) по 3 часа или же с оставлением их на ночь (10÷12 час.), применяя буферные растворы $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl}$, и $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$. Результаты анализов приведены в табл. 1 и на рис. 1 и 2. Калибровочный график опытов 1—8 (табл. 1) непрямолинейен и аналогичен кривым рис. 1. Данные показывают, что при рН 4,5 определение алюминия в щелочно-кремнеземистых растворах и ереванитах невозможно, несмотря на использование нами разных вариантов опытов. Аналогичное явление наблюдается и при применении стандартных растворов с рН 5,5. Опыты показали, что при применении буферного раствора $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl}$ с рН 5,5 (оп. 9÷12) кривые зависимости оптических плотностей от концентрации имеют большие отклонения, чем при применении буферного раствора $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$ с таким же рН среды (рис. 1 и 2). Ошибка в первом случае на отдельных участках графика достигает более 30%, а во втором— (при сравнении с дистиллированной водой. оп. 13,14) незначительна. Указанное явление не наблюдается в опытах 15, 16, где в качестве холостого раствора использована дистиллированная вода с буферным и алюминоновыми растворами без Al^{3+} (рис. 1). После построения калибровочного графика (рис. 2) проверили растворы с известными концентрациями

Таблица 1

Данные фотометрического анализа стандартных растворов для построения калибровочного графика

Кол-во Al, г	Значение оптических плотностей								Время развития окраски, час	Холостой рас вор	pH среды
	$3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$12 \cdot 10^{-5}$	$15 \cdot 10^{-5}$	$18 \cdot 10^{-5}$	$21 \cdot 10^{-5}$	$24 \cdot 10^{-5}$			
1*	0,025	0,065	0,090	0,110	0,120	0,110	0,110	0,135	10÷12	дист. вода	4,5
2*	0,065	0,090	0,105	0,110	0,115	0,116	0,120	0,170	3	-	4,5
3*	0,035	0,065	0,065	0,075	0,075	0,078	0,080	0,100	10÷12	дист. вода + буферн. и алю- минон. растворы	4,5
4*	0,030	0,060	0,070	0,078	0,078	0,080	0,083	0,135	3	-	4,5
5**	0,035	0,040	0,075	0,095	0,140	0,155	0,170	0,240	10÷12	дист. вода	4,5
6**	0,030	0,065	0,128	0,178	0,185	0,210	0,290	0,410	3	-	4,5
7**	0,008	0,055	0,080	0,160	0,220	0,180	0,185	0,195	10÷12	дист. вода + буферн. и алю- минон. растворы	4,5
8**	0,010	0,045	0,108	0,170	0,180	0,190	0,270	0,390	3	-	4,5
9*	0,070	0,105	0,130	0,140	0,150	0,175	0,220	0,280	10÷12	дист. вода	5,5
10*	0,065	0,105	0,110	0,110	0,121	0,145	0,180	0,270	3	-	5,5
11*	0,030	0,060	0,090	0,100	0,110	0,138	0,190	0,235	10÷12	дист. вода + буферн. и алю- минон. растворы	5,5
12*	0,015	0,055	0,078	0,080	0,090	0,100	0,150	0,240	3	-	5,5
13**	0,035	0,055	0,070	0,130	0,160	0,190	0,210	0,220	10÷12	дист. вода	5,5
14**	0,038	0,060	0,105	0,145	0,155	0,200	0,220	0,210	3	-	5,5
15**	0,001	0,060	0,110	0,160	0,195	0,195	0,210	0,235	10÷12	дист. вода + буферн. и алю- минон. растворы	5,5
16**	0,010	0,035	0,080	0,110	0,120	0,170	0,180	0,190	3	-	5,5

Примечание: Объемы буферных и алюминиевых растворов для всех опытов взяты одинаковыми.

* — буферный раствор $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl}$, ** — буферный раствор $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$

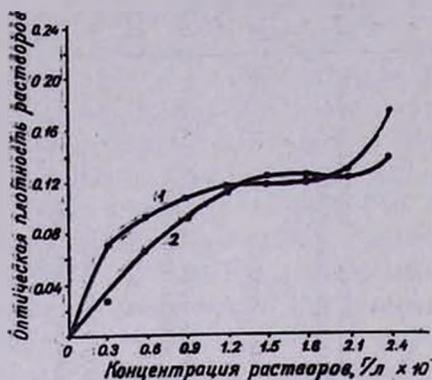


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от концентрации растворов: 1—после 3-часовой выдержки; 2—после 12-часовой выдержки.

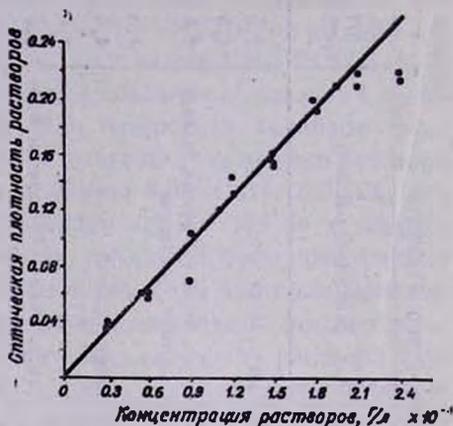


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от концентрации растворов: ○ — данные оптических плотностей опыта 14; ● — данные исходных растворов

и сравнивали на калибровочной кривой (рис. 2), где максимальное отклонение от первоначального незначительно.

Данные обработали методами математической статистики. В качестве примера использовали результаты колориметрического определения алюминия алюминоновым методом (табл. 1). Построенный на основании данных опыта 14 калибровочный график прямолинеен (рис. 2).

Прямолинейная зависимость выражается уравнением

$$y_i = a + bx_i \quad (1)$$

где a и b — коэффициенты регрессии, x_i — известная концентрация определяемого вещества, y_i — результаты прямых измерений i -го эталона.

С помощью соответствующих формул [10—13] вычисляли значения a и b . Подставив значения a и b в уравнение (1), получим уравнение прямой калибровочного графика

$$Y_i = 2,253 \cdot 10^{-2} - 0,882 \cdot 10^{-2} X_i \quad (2)$$

где Y_i — расчетные данные оптических плотностей.

Значения Y_i , приведенные в табл. 2, являются более уточненными, чем y_i . Значением a в уравнении (2) из-за его малой величины можно пренебречь, тогда угловой коэффициент (b) прямой, проходящей через начало координат, можно рассчитать заново по формуле

$$b_{\text{исп}} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2} = \frac{18,63}{1836} = 1,05 \cdot 10^{-2} \quad (3)$$

В этом случае уравнение прямой калибровочного графика для фотометрического определения алюминия алюминоновым методом можно представить следующим образом:

$$Y_i = 1,015 \cdot 10^{-2} X_i,$$

откуда

$$X_i = 98,34 Y_i$$

или же

$$X_i = 98,34 D_i \tag{4}$$

где D_i — оптическая плотность растворов.

Определив D_i на приборе ФЭК—56М и подставив их значение в уравнение (4), можно найти его искомую концентрацию в щелочно-кремнеземистых растворах и ереванитах. В правильности уравнения (4) прямой калибровочного графика (рис. 2) нет сомнений, так как, подставляя значение y_i (табл. 2) в уравнение (4), получим расчетное количество алюминия X_i (табл. 2). Это близко к величинам введенного количества алюминия (x_i) и данным, полученным с помощью калибровочного графика. Отклонение ($\sum X_i$) от теоретического ($\sum x_i$) составляет лишь 1,9%.

Таблица 2

Расчет величин линейного калибровочного графика

Введено алюминия, мг, x_i	Измеренная оптическая плотность, y_i	x_i^2	$x_i y_i$	Расчетная оптическая плотность, Y_i	$(y_i - Y_i)$	$(y_i - Y_i)^2$	Расчетное количество введенного алюминия, X_i , мг	Найденное количество алюминия согласно калибровочного графика
24	0,220	576	5,280	—0,189	0,409	0,167	21,60	20,0
21	0,210	441	4,410	—0,162	0,372	0,139	20,60	19,5
18	0,200	324	3,600	—0,136	0,336	0,113	19,60	17,5
15	0,155	225	2,325	—0,109	0,264	0,070	15,20	14,8
12	0,145	144	1,740	—0,083	0,228	0,052	13,20	12,0
9	0,105	81	0,945	—0,056	0,162	0,026	10,30	6,5
6	0,060	36	0,216	—0,030	0,090	0,009	5,90	5,5
3	0,038	9	0,114	—0,004	0,042	0,008	3,70	3,2
Итого 108	1,133	1836	18,63	0,559	1,903	0,574	110,1	109,0

После уточнения правильности уравнения (4) прямой калибровочного графика нами определены микроколичества алюминия в щелочно-кремнеземистых растворах и ереванитах с сравнением их с данными спектрального анализа. Результаты анализов приведены в табл. 3.

Для определения алюминия взяли щелочно-кремнеземистый раствор или ереванит определенного количества. Обработкой в платиновом тигле серной, а затем плавиковой кислотой удалили из указанных веществ SiO_2 в виде газообразного SiF_4 . Остаток разбавили водой в 200 мл мер-

ной колбе до метки. Затем из этого раствора взяли 20 мл, нейтрализовали аммиаком до слабокислой реакции и разбавили дистиллированной водой до 100 мл в мерной колбе. К 20 мл указанного раствора добавили по 2 мл 10% раствора роданистого калия, амилового или изоамилового спирта для удаления железа [3, 4]. Водный раствор отделили от верхнего спиртового слоя, содержащего $\text{Fe}(\text{CNS})_3$. Затем прибавили 20 мл буферного раствора ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$) и 2 мл 0,1% раствора алюминина. Содержимое слегка подогрели на водяной бане и после 3-часовой выдержки измерили оптическую плотность на ФЭК—56М по отношению к дистиллированной воде. С помощью калибровочного графика и уравнения (4) рассчитали содержание алюминия в указанных веществах (табл. 3).

Таблица 3
Данные фотометрического и спектрального методов анализа ереванитов и щелочно-кремнеземистых растворов

Наименование вещества	Навеска, г	Оптическая плотность	Расчетное кол-во алюминия по калибровочному графику, $\text{г}/\text{г}$	Кол-во алюминия по спектральному анализу, $\text{г}/\text{г}$	Расчетное кол-во алюминия по уравнению, $\text{г}/\text{г}$
Натриевый ереванит-4	1,4266	0,035	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Натриевый ереванит-10	1,3666	0,045	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$
Натриевый ереванит-25	1,7108	0,055	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$
Калиевый ереванит	2,1818	0,040	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
Щелочно-кремнеземистый раствор	2 мл	0,050	$2,7 \cdot 10^{-1}$	—	—
	2 мл	0,055	$2,5 \cdot 10^{-1}$	—	—

Как следует из данных табл. 3, результаты, полученные фотометрическим и спектральным анализами, хорошо совпадают. Незначительное отклонение, по-видимому, зависит от точности методики и приборов.

Таким образом, выяснено, что для определения алюминия в разных силикатных веществах алюмининным методом необходимо применение буферного раствора $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$, pH среды 5,5 с временем выдержки растворов 3 часа. При этом необходимо сравнивать полученные растворы с холостым (дистиллированная вода). В этих случаях отклонение от нормы допустимо.

С помощью математической обработки экспериментальных данных, полученных на ФЭК—56М, доказана надежность методики анализа, составлено уравнение прямой калибровочного графика и определены микроколичества алюминия в щелочно-кремнеземистых растворах и ереванитах.

ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՄԻԿՐՈՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
 ՀԻՄՆԱՍԻՒԻԿԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ԵՐԵՎԱՆԻՏՆԵՐՈՒՄ
 ԱԼՅՈՒՄԻՆՈՆԱՅԻՆ ՄԵԹՈԴՈՎ

Մ. Ս. ՄՈՎՍԵՏՅԱՆ և Շ. Կ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

Յույց է տրված, որ հիմնաստիվկատային լուծույթներում և երևանիտներում ալյումինիումի միկրոքանակների որոշման համար ալյումինոնային մեթոդով անհրաժեշտ է օգտագործել $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$ բուֆերային լուծույթ 5,5 միջավայրի pH-ով և երեք ժամ գունագոյացման ժամանակով:

Լուծույթների օպտիկական խտությունների փորձնական սովյալների մաթեմատիկական մշակման օգնությամբ ցույց է տրված անալիզի մեթոդի հուսալիությունը, կազմված է աստիճանավորման գրաֆիկի ուղղի հավասարումը և ցույց է տրված, որ որոշման շեղումը չի գերազանցում 1,9%:

PHOTOMETRIC DETERMINATION OF ALUMINUM
 MICROQUANTITIES IN ALKALI-SILICATE SOLUTIONS
 AND YEREVANITES BY THE ALUMINONIC METHOD

M. S. MOVSESSIAN and Sh. K. MANUKIAN

In determining aluminum microquantities in alkalisilicate solutions and yerevanites by the aluminonic method it was shown that a buffer solution of pH 5,5 and a three hours' time of colour development must be used. The reliability of the analytic method was confirmed by means of mathematical treatment of experimental data concerning optical density values. A calibrated straight line equation was deduced and the aluminum microquantities in alkali-silicate solutions and yerevanites were determined. The deviation did not exceed 1,9%.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Авт. свид. № 72427, 25/11 1948 г.
2. Докл. на Всесоюзном совещании по химии и технологии глинозема, Ереван, 1961 г. стр. 141.
3. Е. Сендел, Колориметрические методы определения следов металлов, Изд. «Мир», М., 1964, стр. 201.
4. Е. В. Алексеевский, Р. К. Гольц, А. П. Мусакин, Количественный анализ, Гос. научн. тех. изд. хим. литературы, Л., 1948, стр. 390.
5. А. А. Бабко, А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ, Госхимиздат, 1951.
6. В. Н. Тихонов, ЖАХ, 20, 941 (1965).
7. И. В. Пятницкий, Л. М. Глущенко, ЖАХ, 25, 1491 (1970).
8. С. В. Елисон, Ю. В. Пушинов, В. Т. Цветкова, ЖАХ, 26, 718 (1971).
9. В. Н. Тихонов, Л. А. Екатерина, ЖАХ, 30, 1826 (1975).
10. И. И. Булатов, И. П. Калинин, Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрометрическим методам анализа, Изд. «Химия», Л., 1968.
11. Н. П. Комарь, ЖАХ, 7, 325 (1952).
12. Н. П. Комарь, В. П. Салочлов, ЖАХ, 18, 1824 (1963).
13. В. И. Романовский, Основные задачи теории ошибок, Госхимиздат, М.-Л., 1972.