

УДК 543.4 + 546.723 + 549.6

Ж.М. АРСТАМЯН

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА РОДАМИНОМ С В СИЛИКАТАХ И СПЛАВАХ

Изучено взаимодействие хлоридного анионного комплекса железа (III) с основным красителем родамином С. Образующийся ионный ассоциат экстрагируется смесью (1:1) дихлорэтана с четыреххлористым углеродом. Установлены оптимальные условия экстракции: кислотность водной фазы, концентрации красителя, подчиняемость основному закону фотометрии, избирательность экстракции, состав ионного ассоциата.

Метод применен для определения железа в каолине, силикатах и в никелевых сплавах.

Для определения микрограммовых количеств железа ранее нами были применены основные красители трифенилметанового [1,2], тиазинового [3] и ксантенового ряда [4]. Последний отличается высокой чувствительностью. Так, применение пиронина Ж ($\epsilon = 1,16 \cdot 10^5$) дает возможность определять 0,014 мкг Fe/мл.

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения ещё одного представителя ксантенового ряда — родамина С (РС) для определения железа.

Экспериментальная часть. Раствор железа готовили растворением навески $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 6 М НСl. При дальнейшем разбавлении запасного раствора использовали 13 н H_2SO_4 . Раствор красителя готовили по навеске препарата марки «ч.д.а.» в воде. Оптическую плотность экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-16.

Для установления оптимальных условий экстракции железа (III) исследования проводили в зависимости от основных факторов.

Так, для выбора экстрагента были испытаны различные растворители, а также их бинарные смеси. Опыты показали, что наиболее пригодной является смесь (1:1) дихлорэтана с четыреххлористым углеродом. Максимум светопоглощения экстрактов наблюдается при длине волны $\lambda = 565-570$ нм. Железо (III) практически полностью извлекается из

12-14 M по H_2SO_4 растворов (рис.1) в присутствии $3,82 \cdot 10^{-4}$ - $4,24 \cdot 10^{-4}$ M красителя. Для образования хлоридного анионного комплекса железа (III) добавляли 0,5-0,6 г NaCl. При дальнейшем увеличении концентрации NaCl наблюдается повышение оптической плотности «холостого опыта». Экстракционное равновесие создается за 0,5-1 мин. Методом повторного экстрагирования определен фактор извлечения: $R=0,96$. Установлены границы подчиняемости основному закону фотометрии: 0,25-6,0 мкг Fe/мл. Среднее значение молярного коэффициента поглощения равно $\varepsilon=5,2 \cdot 10^4$. Рассчитанная по 3s-критерию нижняя граница концентраций определяемых содержаний C_{min} 0,95 равна 0,98 мкг Fe/мл. Мольное отношение хлоридного анионного комплекса железа

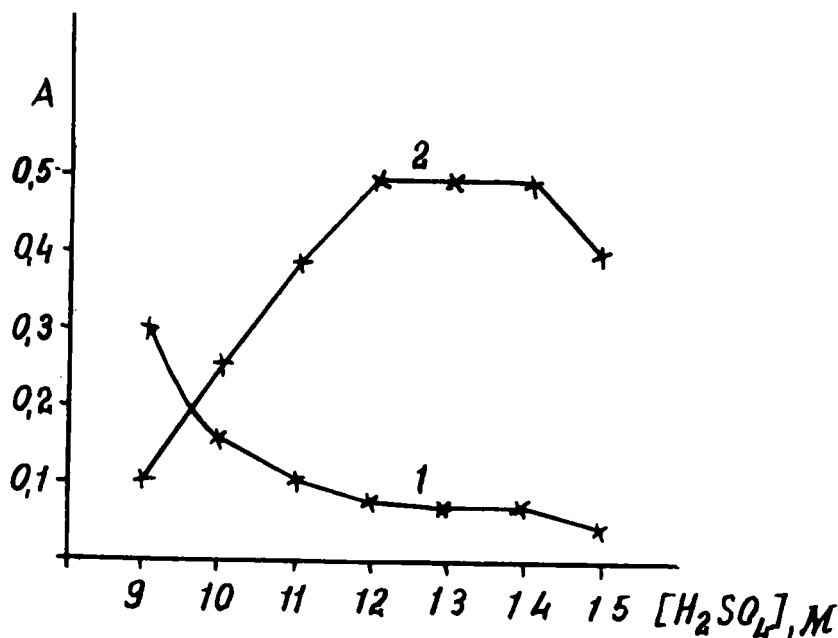


Рис.1. Зависимость оптической плотности экстракта ионного ассоциата железа (III) с РС от кислотности водной фазы: 1. «хол.»; 2. ИА; $[Fe(III)] = 7 \cdot 14 \cdot 10^{-4} M$; $\lambda = 568 \text{ нм}$.

(III) к катиону красителя в ионном ассоциате равно 1:1, что было доказано спектрофотометрическими методами Асмуса и сдвига равновесия (рис.2).

Исследовано влияние элементов, сопутствующих железу в природных силикатах и сплавах. Определению 2 мкг железа не мешают: $4,7 \cdot 10^4$ - кратные количества Al, Mg, $4,3 \cdot 10^3$ - кратные Co, $1,56 \cdot 10^3$ - кратные Te, 23-кратные Mn, 7-кратные G и др. Мешают Cu, Ga, Sn, Ni. В присутствии Ca, Pb и Hg наблюдается флотация их сульфатов. Для повышения избирательности экстракции был использован метод соосаждения железа в виде $Fe(OH)_3$.

Разработанная методика была применена для определения железа в каолине (из Ин-та бытовой химии) в силикатах и никелевых сплавах.

Определение железа в каолине. Пробу каолина (0,2 г) сплавляют с 2,5 г смесью (4:1) $KNaCO_3$ и $Na_2B_4O_7$ в платиновом тигле при $800-1000^\circ C$. Плав растворяют в 40-50 мл разбавленной (1:1) HCl, прили-

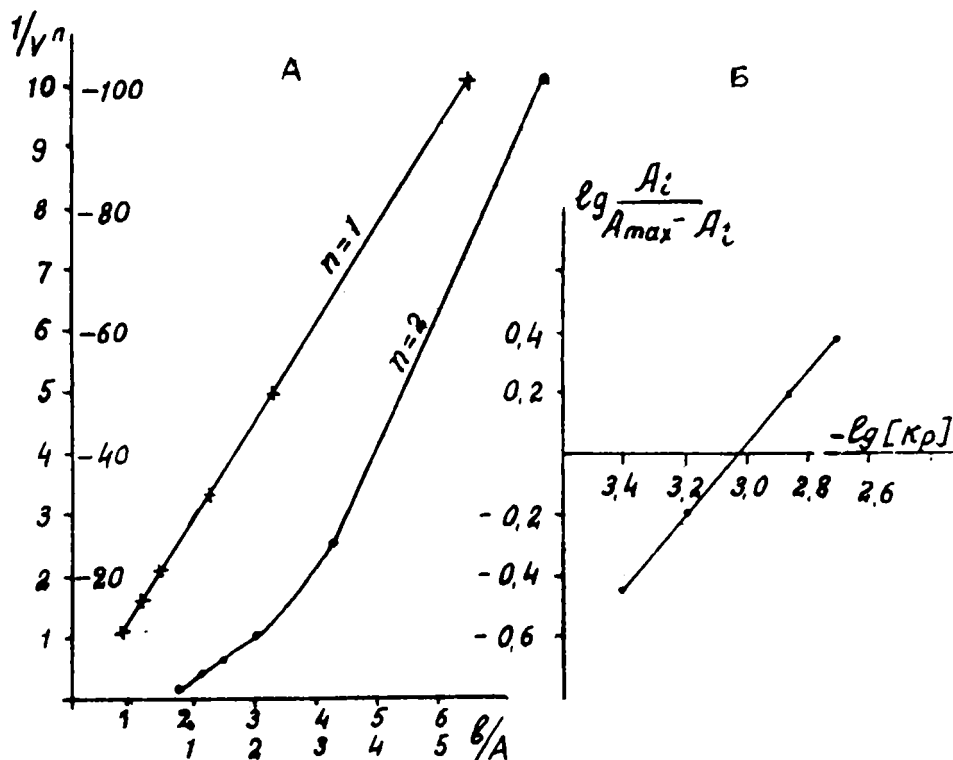


Рис.2. Определение мольного отношения хлорферрата и катиона красителя в ионном ассоциате: А) методом прямой линии Асмуса; Б) методом сдвига равновесия.

вают 1 мл конц. HNO_3 кипятят 5 мин, раствор переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, доливают до метки воды (колба №1). Из раствора (к.№1) 10 мл переносят в 50 мл мерную колбу, доливают до метки 13 н H_2SO_4 (колба №2).

В делительной воронке к аликвотной части раствора (2мл, колба №2) добавляют 2,5мл 13н H_2SO_4 , 0,6г NaCl , 0,5 мл 0,1% - ного раствора РС, 5 мл смеси (1:1) дихлорэтана с четыреххлористым углеродом, после минутного встряхивания разделяют и измеряют оптическую плотность экстракта на спектрофотометре СФ-16 при длине волны $\lambda = 568 \text{ нм}$, $v = 0,3 \text{ см}$. Результаты приведены в таблице.

Определение железа в силикатах. Навеску силиката (0,5г) сплавляют в платиновом тигле с 3г смесью (2:1) Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Плав растворяют в 30-40 мл разбавленной (2:1) HCl при нагревании. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, доливают до метки воды (колба №1). Затем 10 мл раствора (к.№1) переносят в 50 мл мерную колбу, доливают до метки 13 н H_2SO_4 (колба №2).

В делительной воронке к аликвотной части раствора (2 мл, к. №2) добавляют 2,5 мл 13 н H_2SO_4 , продолжают определение железа по вышеуказанной методике. Результаты приведены в таблице.

Определение железа в никелевых сплавах. Навеску пробы (0,1 г) растворяют в 5-7 мл царской водке, приливают 3-5 мл разбавленной (1:1) H_2SO_4 , раствор упаривают до выделения паров SO_3 . Раствор охлаждают, добавляют 0,5 г NH_4Cl , нагревают до 60-70° С, приливают по каплям NH_4OH до слабого запаха аммиака. Фильтруют, осадок $Fe(OH)_3$ растворяют в горячей 13 н H_2SO_4 , раствор переносят в 25 мл мерную колбу, доливают до метки 13 н H_2SO_4 .

В делительной воронке к аликвотной части раствора (1 мл) добавляют 3,5 мл 13 н H_2SO_4 и продолжают определение железа по вышеуказанной методике. Результаты приведены в таблице.

Определение железа в силикатах и сплавах
($P=0,95$; $n=7$)

Объект	Железо, %		\bar{C}_x , мкг	$S, 10^{-2}$	$\bar{C}_x \pm t_{\alpha} S / \sqrt{n}$, мкг
	взято	найдено			
каолин	1,3409	1,3440	4,30	2,50	$4,30 \pm 0,11$
силикат	1,2120	1,2150	9,75	1,73	$9,75 \pm 0,07$
никелевый	0,2375	0,2325	9,3	2,04	$9,3 \pm 0,15$
сплав	0,1650	0,1610	6,4	2,94	$6,4 \pm 0,18$

Кафедра аналитической химии

Поступила 16.07.1991

ЛИТЕРАТУРА

1. Арстамия Ж.М. Экстракционно-абсорбциометрическое определение железа кристаллическим фиолетовым и малахитовым зеленым в силикатных материалах. — Уч. зап. ЕГУ, 1983, №1, с.99.
2. Арстамия Ж.М. Экстракционно-абсорбциометрическое определение железа бриллиантовым зеленым. — Уч. зап. ЕГУ, 1982, №1, с.115.
3. Арстамия Ж.М. Экстракционно-абсорбциометрическое определение железа метиленовым голубым в силикатных материалах. — Уч. зап. ЕГУ, 1984, №1, с.104.
4. Арстамия Ж.М., Манасян Л.М. Экстракционно-абсорбциометрическое определение железа пиронином Ж. — Уч. зап. ЕГУ, 1987, №1, с.99.

**ԵՐԿԱՅԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՌՈԴԱՄԻՆ Շ-ՈՎ
ՍԻԼԻԿԱՏԵՐՈՒՄ ԵՎ ՀԱՄԱՉՈՒԿԱԾՔՆԵՐՈՒՄ**

Ամփոփում

Հետազոտված է երկաթի (III) ջլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը ռոդամին Շ-ի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է դիջլորեթանի և տետրաջլորածխածնի (1:1) խառնուրդով: Հաստատված են լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ ջրային ֆազի թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, իոնական ասոցիատի բաղադրությունը և այլն:

Մեթոդը կիրառվել է կաոլինում, սիլիկատներում և նիկելի համաձուլվածքներում երկաթը որոշելու համար:

ZH.M. ARSTAMIAN

**EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF IRON
BY RHODAMINE S IN SILICATES AND ALLOYS**

Summary

The interaction of iron (III) with rhodamine S is investigated. The optimum conditions for extraction are given.

The method has been used to determine the microgram amounts of iron in kaolin, silicates and nickel alloys.