

ЭКСТРАКЦИОННО - ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА III С ОСНОВНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ КРАСИТЕЛЯМИ.

Балог И.С., Задорожная Е.М.

Для экстракционно-фотометрического определения железа III известен незначительный ассортимент основных красителей [1-6]. Выбор реактивов делится большей частью произвольно. Отсутствуют объективные характеристики, которые позволили бы сравнить реагенты между собой и выбрать лучший из них.

В настоящей работе исследовано образование и экстракция ионного ассоциата ИА железа с основными красителями ЮК/ трифенилметанового ряда /ТФМК/ - этиловым фиолетовым /ЕФ/, кристаллическим фиолетовым /КФ/, метиловым фиолетовым /МФ/, бриллиантовым зеленым /БЗ/, малиновым зеленым /МЗ/, водным зеленым /ВЗ/, метиловым зеленым /МЗ/, фуксином /Ф/), - изокрасителем-катионным золотисто-желтым К /КЗЖК/, роданиновыми красителями-роданин Ж/РЖ/ и бутилроданин С /БРС/. Установлено, что с красителями - водным зеленым, метиловым зеленым, фуксином, роданином Ж и бутилроданином БЖ железо III практически не экстрагируется.

Неводные растворы железа, солей высаливателей /LiCl, NaCl, KCl, CsCl, NH₄Cl, MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂/ готовили из препаратов х.ч. или ч.д.п., не содержащих примесей железа. Необходимую кислотность создавали добавлением HCl или H₂SO₄ /х.ч./, соли красителей очищали двухкратной перекристаллизацией из метилового спирта. Органические растворители, применяемые в работе, дополнительной очистке не подвергались.

Оптическую плотность окрашенных экстрактов измеряли на фотоэлектрocolориметре ФЕК-56 /КФФ/, спектры поглощения снимали на спектрофотометрах СФ-18 и СФ-46. β - Активность ⁵⁹Fe/ измеряли на установке УМФ-1500) М со счетчиком СБТ-13 и по отношению активностей рассчитывали процент экстракции /R %/.

Исследованы условия образования и экстракции ИА железа III с ОК типа "катион основного красителя - FeCl₃". Максимальное извлечение ИА железа III, создаваемое добавлением разбавленных растворов HCl, падает в интервалах pH для ЕФ 1,2-5,5, КФ 2,0-4,5, МФ 2,7-4,0, БЗ 2,0-4,5, МЗ 2,7-5,5 и 8М H₂SO₄ для КЗЖК. Область оптимальной кислотности для экстракции изученных ИА в случае однотипных /трех или двухзамещенных/ красителей смещается в сторону снижения pH в рядах МФ-КФ-ЕФ и МЗ-БЗ. Для полного связывания железа и широкотемпературной достаточной оказались концентрации хлориды в интервале 4,0-4,2 моль/л/по NaCl и MgCl₂/ для ТФМК/. Интересная закономерность наблюдалась нами при извлечении Fe III в виде ИА с катионным золотисто-желтым К. При различных концентрациях хлорид-ионов экстракция ИА железа III растет; экстракция простой соли КЗЖК изменяется незначительно. С увеличением концентрации LiCl в растворе оптимальная кислотность экстракции сдвигается в менее кислую область. Максимальная экстракция железа III из растворов с концентрацией 1, 3 и 5 М LiCl приближается соответственно при концентрации H₂SO₄, равной 8,5 и 3 М /рис.1/. Зависимость оптической плотности толуольных экстрактов ИА железа III и хлориды КЗЖК от концентрации хлорид-ионов, необходимая для максимального извлечения ИА железа III, сильно зависит от кислотности среды. Так, для достижения максимальной оптической плотности ИА

железа /III/ при извлечении из 8M H₂SO₄ достаточно в растворе 1M концентрации LiCl. При уменьшении концентрации H₂SO₄ до 1M максимум оптической плотности достигается при C_{LiCl} ≥ 6M. Дальнейшее увеличение концентрации LiCl не влияет на оптическую плотность экстрактов /рис.2/.

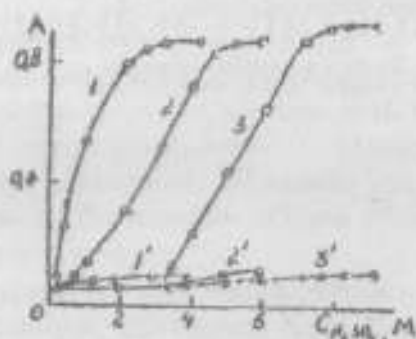


Рис.1. Зависимость плотности толуольных экстрактов /1-3/ от кислотности среды при 4·10⁻⁵ M Fe³⁺, 1,4·10⁻⁴ M КЗЖК, C_{LiCl}: 1-5M, 2-3M, 3-1 M; 1'-3' - контрольные опыты.

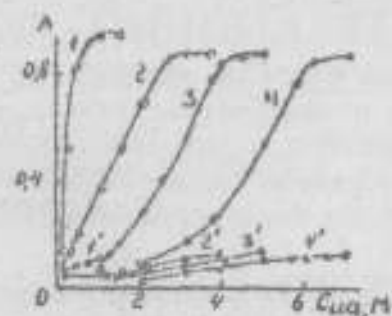


Рис.2. Зависимость оптической плотности толуольных экстрактов (1-4) от концентрации хлорид-ионов при 4·10⁻⁵ M Fe³⁺; 1,4·10⁻⁴ M КЗЖК; C_{H2SO4}: 1-8M, 2-5M, 3-3M, 4-1M; 1'-4' - контрольные опыты.

Для количественного изучения равновесия экстракции необходимо знать состояние основных красителей в водной и органической фазах. Спектрофотометрическим методом нами изучена протонизация некоторых красителей при различной концентрации последнего. Данные приведены в табл.1.

Таблица 1

Распределение различных форм красителей. R⁺ - непротоцированный катион красителя /α/, RH_nⁿ⁺¹ - суммарное количество протонированных форм /β/

| Краситель | H ⁺ | Концентрация красителя /моль/л/ | | | | | |
|------------------------|------------------|---------------------------------|------------------------------------|--------------------|------------------------------------|--------------------|------------------------------------|
| | | 1·10 ⁻⁵ | | 1·10 ⁻⁴ | | 1·10 ⁻³ | |
| | | R ⁺ (α) | RH _n ⁿ⁺¹ (β) | R ⁺ (α) | RH _n ⁿ⁺¹ (β) | R ⁺ (α) | RH _n ⁿ⁺¹ (β) |
| Кристаллич. фиолетовый | 10 ⁻⁴ | 0,84 | 0,01 | 0,49 | 0,0 | 0,19 | 0,20 |
| | 10 ⁻³ | 0,34 | 0,63 | 0,29 | 0,53 | 0,16 | 0,27 |
| | 1,0 | 0,02 | 0,38 | 0,02 | 0,98 | 0,02 | 0,98 |
| Метиловый фиолетовый | 10 ⁻⁴ | 0,99 | 0,0 | 0,84 | 0,0 | 0,47 | 0,0 |
| | 10 ⁻³ | 0,40 | 0,60 | 0,32 | 0,65 | 0,22 | 0,66 |
| | 1,0 | 0,0 | 1,0 | 0,0 | 1,0 | 0,0 | 1,0 |

КЗЖК в интервале pH 8-5M H₂SO₄ при λ_{max} = 420 нм находится в протонированной форме R⁺, от 5-13 M H₂SO₄ при λ_{max} = 337 нм - в двухпротонированной форме RH²⁺; и от 13-16 M H₂SO₄ при λ_{max} = 500 нм в состоянии трехпротонированной формы RH₃³⁺.

Установлено, что при увеличении pH водного раствора экстракция ИА уменьшается вследствие гидролиза хлорфerrата и красителя. Спектрофотометрическим методом найдена константа гидролиза КЗЖК при λ_{max} = 370 нм равна 11,20±0,09.

Рассчитаны константы протонизации красителей, которые соответственно равны для КФ -48,3±1,4; МФ 120,5±3,6; КЗЖК 2,98±0,02.

Наиболее полное извлечение хлорфerrата основного красителя достигается при концентрации последнего /0,8-1,7/·10⁴ M.

ИА железа экстрагировали различными органическими растворителями: алифатическими и ароматическими углеводородами, их галогензамещенными, спиртами, кетонами и сложными эфирами. Алифатические углеводороды и CCl_4 не извлекают ИА железа /III/. При использовании в качестве экстрагентов спиртов, ароматических, алифатических кетонов, галогензамещенных углеводородов заметно извлекаются в органическую фазу простые соли красителя. Лучшие результаты получены при использовании бензола и толуола. В связи с меньшей токсичностью последнего в дальнейшем в качестве экстрагента использовали толуол.

Равновесие экстракции достигается за 20 сек.; оптическая плотность окрашенных экстрактов ИА железа /III/ не изменяется в течении 6 час. Закон Бера для окрашенных экстрактов соблюдается в диапазоне определяемых концентраций Fe /II/ 0,1-4 мкг/мл. Оптимальное соотношение фаз при экстракции толуолом $V_{\text{э}}:V_0 = 1:1$.

Установлен состав ионных ассоциатов методами сдвига равновесия, изомольных серий, прямой линии Асмуса. Результаты всех методов показывают, что в экстрагируемом ИА соотношение $Fe^{2+}:Cl^-:R^+$ равно 1:4:1. Состав экстрагируемого комплекса можно выразить формулой $[FeCl_4]R_nS$, где R - катион красителя, S - растворитель.

В оптимальных условиях образования и экстракции сняты спектры светопоглощения экстрактов изученных ИА железа /III/ в области 400-750 нм и рассчитаны основные спектрофотометрические характеристики, необходимые для сравнительной оценки эффективности красителей в качестве фотометрических реагентов /табл.2/.

Таблица 2.

Характеристика экстракционно-фотометрических систем, использующихся для определения железа /III/ с применением основных красителей

| Краситель | Экстрагент | Высасыватель | $\lambda_{\text{макс}}$, нм | $\epsilon \cdot 10^{-4}$ (10003) | $A_{\text{макс}} A_{\text{к}}$ * | R, % |
|-----------|-------------|-------------------|------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------|
| ЭФ | Амидцветат | NaCl | 598 | 9,11 | 3,7 | 99,5 |
| ЭФ | Толуол | NaCl | 612 | 4,25 | 3,6 | 68,4 |
| ЭФ | Толуол | MgCl ₂ | 610 | 5,21 | 3,5 | 74,8 |
| КФ | Бензол | NaCl | 612 | 5,05 | 13,4 | 70,3 |
| КФ | Толуол | NaCl | 620 | 3,61 | 7,1 | 55,7 |
| КФ | Этилбензол | NaCl | 610 | 3,25 | 10,3 | 44,9 |
| КФ | n-Ксилол | NaCl | 607 | 2,01 | 2,7 | 39,2 |
| КФ | Повидокумол | NaCl | 607 | 1,85 | 5,1 | 30,4 |
| КФ | Бутилбензол | NaCl | 607 | 1,70 | 4,4 | 22,6 |
| КФ | Бутилцветат | NaCl | 597 | 8,25 | 10,9 | 99,2 |
| КФ | Амидцветат | NaCl | 600 | 9,30 | 13,4 | 98,7 |
| КФ | Толуол | MgCl ₂ | 617 | 4,70 | 8,1 | 62,4 |
| МФ | Толуол | NaCl | 620 | 3,40 | 8,0 | 51,6 |
| МФ | Толуол | MgCl ₂ | 617 | 3,85 | 9,1 | 57,3 |
| МФ | Амидцветат | NaCl | 600 | 6,75 | 4,5 | 82,3 |
| БЭ | Толуол | NaCl | 600 | 1,630 | 11,7 | 37,5 |
| БЭ | Толуол | MgCl ₂ | 635 | 2,52 | 10,4 | 41,4 |
| МЭ | Толуол | NaCl | 630 | 1,24 | 9,5 | 32,6 |
| МЭ | Толуол | MgCl ₂ | 628 | 1,85 | 8,9 | 38,7 |
| КТЖК | Бензол | KCl | 435 | 6,50 | 9,6 | 92 |

* $A_{\text{макс}}$ и $A_{\text{к}}$ - оптические плотности экстрактов соответственно ИА железа (III) и контрольного опыта (без Fe (III)).

| Краситель | Экстракт | Высаливатель | λ_{max} , нм | $\epsilon \cdot 10^{-4}$ (20,03) | $A_{1\%}^{1\text{см}}$ | R, % |
|-----------|-----------|--------------|----------------------|----------------------------------|------------------------|------|
| КЗЖК | Голубол | LiCl | 435 | 5.70 | 11.2 | 88 |
| КЗЖК | Квкзол | LiCl | 435 | 2.50 | 3.6 | 61 |
| КЗЖК | Хворбкзол | LiCl | 438 | 5.60 | 3.7 | 95 |

Изучено влияние посторонних ионов на оптическую плотность экстрактов ИА железа /III/ с КФ и КЗЖК. Определению железа не мешают щелочные и щелочноземельные элементы, Al, Ni, Co, Cd, Sn/III, Zn, In, Cu и равные количества Bi, Pb, Hg, Sb /III/. Мешают Au /III/, Ag, Ti /III/ и Ga.

На основании полученных данных разработана методика экстрракционно-фотометрического определения Fe в магнии и алюминии с КЗЖК и в солях алюминия и минеральных водах /Келечинська, Драгівська, Ужгородська/ с КФ как с наиболее чувствительными реагентами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей. - М.: Наука, 1970. - С.219.
2. Котельнская Л.И., Киш П.П., Погойда И.И. Изучение комплексообразования железа с хлорид-ионами и 4-/6-метокси-3-метил- бензтриазолизо-/метилдифениламином и экстракции комплекса. /Журн.аналит.химии.- 1972.- 27, N6.- С.1128-1133.
3. Арстамян Ж.М. Экстракционно-абсорбциометрическое определение железа кристаллическим фиолетовым и малахитовым зеленым в силикатных материалах. /Уч.зип.Ереван.ун-та.- 1983.- N3.- С.99-103.
4. Арстамян Ж.М. Экстракционно-абсорбциометрическое определение железа /III/ метиленовым голубым в силикатных материалах. /Там же.- 1984.- N1.- С.104-107.
5. Imai Higomi. Photometric determination of iron (III) with rhodamine B /Technol Repts Kansai Univ.- 1962.- 14.- P.59-66.
6. Балог И.С., Задорожная Е.М., Киш П.П., Квк В.О. Экстракционно-фотометрическое определение железа /III/ с хлорид-ионами и катионами золотисто-желтым К. /Укр.хим.журнал.- 1988.- Т.54.- N4.- С.393-396.

SUMMARY

EXTRACTION PHOTOMETRIC DETERMINATION OF IRON(III) WITH BASIC ORGANIC DYES

Balogh I.S., Zadorozhnaja E.M.

Effect of a salting-out electrolyte on ion pair extraction has been studied taking iron chlorocomplexes - triphenylmethane (EV, KV, MV, BG, MG) and azodyes- Cationic Gold-Yellow K (CGYK) ion pairs as example. The influence of acid concentration, state and nature of dye cations, nature of organic solvent and foreign elements on the ion pair extraction of iron(III) has been examined in the presence of a salting-out agent.

The protolysis and hydrolysis constants of dyes have been estimated by graphical and calculation methods. A monomeric monocharged dye form is reactive during formation of ion associates with $FeCl_4^-$.

An extraction-photometric method has been developed for determining iron in Mg, Al, Al-salts and in mineral water.