

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ С МЕТИЛТИМОЛОВЫМ СИНИМ В ЖЕЛЕЗЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

В. Б. СОКОЛОВИЧ, В. А. МАЛЕВАННЫЙ, Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК*

(Представлена научным семинаром ХТФ)

Метилтимоловый синий — тетранатриевая соль 3, 3¹ — бисди (карбоксиметил) аминометилтимолсульфоталеина $C_{37}H_{40}O_{13}N_2SNa_4$. М. 844,76 образует при различных значениях рН комплексные соединения с катионами многих металлов [1]. С алюминием при рН 3,15—3,53 метилтимоловый синий образует окрашенный комплекс состава (1 : 1) [2] [3]. Взаимодействие идет очень медленно в условиях комнатной температуры и во много раз ускоряется при нагревании [1]. Метилтимоловый синий является одним из наиболее контрастных фотометрических реактивов на алюминий, характеризуется малой чувствительностью к колебаниям рН раствора и позволяет определять алюминий в присутствии следов железа. Специфическая чувствительность его к железу (III) — 1,9 и к железу (II) — 2,9 [4]. Нами метилтимоловый синий использован при фотометрическом определении следов алюминия в железе высокой чистоты.

Предлагаемая методика основана на разложении навески соляной кислотой при слабом нагревании, окислении железа до трехвалентного, удалении его экстракцией диэтиловым эфиром, получении комплекса алюминия с метилтимоловым синим и фотометрировании комплекса на ФЭК-Н-57 при зеленом светофильтре с максимумом пропускания 536 мкм. Продолжительность анализа 3 — 4 часа. Чувствительность метода — $1 \cdot 10^{-4}$ %. Относительная ошибка определения $\pm 5-9$ %.

При работе использованы трижды перегнанная вода, изопиестическая соляная кислота, полученная при изотермической перегонке концентрированной соляной кислоты. Остальные реактивы квалификации хч или чда. Водный 0,1%-ный раствор метилтимолового синего приготовлен из импортного препарата фирмы «Reagal». Исходный стандартный раствор алюминия с содержанием 1000 мкг в 1 мл приготовлен из сульфата алюминия высокой чистоты (класс А₂ ВТУ 3-334-60). Титр стандартного раствора проверен весовым методом.

Построение калибровочного графика

Из исходного стандартного раствора алюминия с содержанием 1000 мкг в 1 мл непосредственно перед употреблением готовится раствор, содержащий 1 мкг алюминия в 1 мл. В ряд мерных колбочек, емкостью 50 мл, вносится по 5 мл ацетатного буферного раствора с рН 3,3,

* При участии студентки Г. Е. Гомбоевой.

по 2 мл 5%-ного свежеприготовленного раствора аскорбиновой кислоты, требуемые объемы свежеприготовленного стандартного раствора алюминия с содержанием 1 мкг в 1 мл, соответствующие 0, 1, 2, 3 и т. д. до 10 мкг алюминия и по 1 мл 0,1%-ного водного раствора метилтимолового синего. Все взбалтывается, нагревается и кипятится 3 минуты для образования комплекса алюминия с метилтимоловым синим. После быстрого охлаждения содержимое каждой колбочки доводится ацетатным буфером до метки и перемешивается. Через 10 минут оптические плотности растворов измеряются на ФЭК-Н-57 при зеленом светофильтре № 5 с максимумом пропускания 536 мкм в кюветах с толщиной слоя 50 мм. Раствор сравнения — тридистиллат. Из оптической плотности каждого раствора вычитается оптическая плотность раствора с нулевым содержанием алюминия и строится калибровочный график. Так как оптические свойства раствора метилтимолового синего при хранении изменяются, калибровочный график приходится часто обновлять. Более точные результаты получаются при построении калибровочного графика одновременно с определением алюминия в пробе. Определение может быть закончено и без калибровочного графика по нижеприведенной методике.

Ход анализа

Навеска железа 0,5 г вносится в кварцевый стаканчик, заливается 10 мл изопиестической соляной кислотой ~8 N, слегка подогревается в течение 10—15 минут до полного разложения. Для окисления железа до трехвалентного к солянокислому раствору прибавляется 15 капель азотной кислоты (1 : 1). Окислы азота удаляются нагреванием. Раствор охлаждается, переливается в делительную воронку емкостью 200 мл, стаканчик ополаскивается 5 мл ~ 8 N изопиестической соляной кислоты. Из 6 N солянокислого раствора железо экстрагируется диэтиловым эфиром в виде хлоридных комплексов. Экстракция повторяется трехкратно порциями эфира по 20 мл при трехминутном встряхивании. По окончании экстракции водный слой спускается в стаканчик, следы эфира удаляются при слабом подопревании, раствор охлаждается, нейтрализуется гидроокисью аммония до pH ~ 3,0, переносится в мерную колбу емкостью 50 мл и ацетатным буфером разбавляется до метки.

Анализ продолжается далее с аликвотной частью полученного раствора. Объем аликвота зависит от содержания алюминия. При малом содержании алюминия дальнейшим операциям анализа может подвергаться весь раствор, полученный при разложении навески.

При содержании алюминия в пределах 10^{-3} % в мерную колбу емкостью 50 мл вносится аликвот в 10 мл, 2 мл свежеприготовленного 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты для восстановления следов железа и 1 мл 0,1%-ного раствора метилтимолового синего. Все нагревается и кипятится 3 минуты для образования комплекса алюминия с метилтимоловым синим, затем быстро охлаждается, доводится до метки ацетатным буфером и перемешивается. Через все стадии анализа (включая экстракцию) проводится и холостая проба, а в случае окончания определения без калибровочного графика также точная порция стандартного раствора алюминия. Через 10 минут оптические плотности растворов комплексов замеряются на ФЭК-Н-57 при зеленом светофильтре № 5 с максимумом пропускания в 536 мкм в кюветах с толщиной слоя 50 мм. Раствор сравнения — тридистиллат.

При окончании определения без использования калибровочного графика содержание алюминия в весовых процентах вычисляется по формуле

$$\% \text{ Al} = \frac{C_{\text{Al}}(D_x - D_0) \cdot 10 \cdot 10^2}{(D_{\text{ст.}} - D_0) \cdot 10^6} = \frac{C_{\text{Al}}(D_x - D_0)}{(D_{\text{ст.}} - D_0)} \cdot 10^{-3},$$

где S_{Al} — содержание алюминия в стандартном растворе;
 $D_{ст}$ — оптическая плотность комплекса алюминия с метилтимоловым синим в стандартном растворе;
 D_x — оптическая плотность комплекса в анализируемом растворе;
 D_0 — оптическая плотность комплекса в холостой пробе;
 10 — коэффициент пересчета на граммовую навеску.
 Результаты статистической обработки полученных экспериментальных данных представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты фотометрического определения алюминия с метилтимоловым синим в железе высокой чистоты

Измеряемая величина	n	$\bar{x} \cdot 10^{-3}$	$S_x \cdot 10^{-3}$	$S_{\bar{x}} \cdot 10^{-3}$	α	τ	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	Результат эксперимента	Относительная ошибка
Al, %	18	4,100	0,43	0,100	0,95	2,110	0,210	$4,31 \cdot 10^{-3} - 3,89 \cdot 10^{-3}$	$\pm 5,12$
Al, %	20	4,149	0,80	0,179	0,95	2,093	0,375	$4,52 \cdot 10^{-3} - 3,77 \cdot 10^{-3}$	$\pm 9,03$

Выводы

Разработана методика фотометрического определения алюминия с метилтимоловым синим в железе высокой чистоты. Чувствительность $-1 \cdot 10^{-4}$ %. Точность определения $\pm 5-9$ %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Малькова, Н. Д. Медведева, К. Б. Яцимирский. Комплексные соединения алюминия с метилтимоловым синим. Ж. неорг. хим., IX, 10, 2347, (1964).
2. Н. Д. Лукомская, Т. В. Малькова, К. Б. Яцимирский. Спектрофотометрический метод определения алюминия и галлия с метилтимоловым синим. Изв. высш. уч. завед. СССР, «Химия и хим. технология», X, 9, 995, (1967).
3. В. А. Малеванный, Ю. Л. Лельчук. К вопросу о фотометрическом определении алюминия с метилтимоловым синим в технической двуокиси титана. Изв. ТПИ, т. 233, Томск, 1974.
4. В. А. Малеванный, Ю. Л. Лельчук. О количественной оценке мешающего действия посторонних катионов в спектрофотометрическом методе анализа. Ж. аналит. хим. XXIII, 10, 1558, (1968).