

В. Б. СОКОЛОВИЧ, Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК, Б. Н. БЕСПРОЗВАННЫХ

### ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ АЛЮМИНИЯ СО СТИЛЬБАЗО И АЛЬБЕРОНОМ

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

Стильбазо и альберон известны в литературе как наиболее чувствительные фотометрические реактивы на алюминий.

Стильбазо предложен в качестве реактива для колориметрического определения алюминия в 1950 году Кузнецовым, Каранович и Драпкиной [1]. По данным этих авторов, со стильбазо можно определять от 0,1 до 5,0  $\mu\text{кг}$  алюминия в 5  $\text{мл}$ . Определению не мешают щелочные и многие двухвалентные металлы. Влияние меди и трехвалентного железа устраняется аскорбиновой кислотой.

Агринская, Петрашень, Назаренко и др. [2—5] определяли со стильбазо 0,005% алюминия и более в различных материалах. Определение алюминия со стильбазо проводится фотоколориметрически [3,5—7], путем колориметрического титрования [1,7] и по стандартной колориметрической шкале [1,4].

Стильбазо представляет собой коричневые кристаллы и используется в виде 0,01—0,08%-ного водного раствора. Оптимальным рН при фотоколориметрировании многие авторы считают 5,4 [4,6], Агринская [2] рекомендует интервал рН 3,6—5,6, Мухина [7] — 5,2—5,4. Светофильтр зеленый [6].

Возможности использования альберона (дихлорсульфодиметилорксифумондикарбоновая кислота) для фотометрического определения алюминия были изучены Мустафиным, Матвеевым и Кашковской [8,9]. По данным этих авторов, чувствительность реакции алюминия с альбероном составляет 0,01  $\mu\text{кг}$  в 1  $\text{мл}$ . Окраска раствора образующегося комплекса подчиняется закону Ламберта-Бера в пределах от 0,5 до 20  $\mu\text{кг}$  в 10  $\text{мл}$ , интервал рН 4,0—5,8, максимум поглощения при 530  $\text{m}\mu$ , наибольшая оптическая плотность достигается через 15 минут. Интенсивность окраски не изменяется в течение двух часов. Мешают определению  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{IV}$ ,  $\text{V}^{IV}\text{UO}_2$ , образующие с альбероном интенсивно окрашенные соединения при тех же значениях рН. Мешающее действие трехвалентного железа устраняется аскорбиновой кислотой, мешающее действие меди — тиосульфатом. Кашковская и Мустафин [9] определяли 0,022% и более алюминия в сталях при рН 5,12. Швейгер и Руденко [10] хромазуолом S с ацетатной буферной смесью при рН 5,37 определяли  $10^{-2}$ — $10^{-4}$ % алюминия в олове. Накагава Йосинори [11] определял в магнии с хромазуолом S менее 15  $\mu\text{кг}$  алюминия в 25  $\text{мл}$  при рН  $6 \pm 0,2$  и 550  $\text{m}\mu$ .

Нами были проверены и уточнены рекомендованные в литературе условия фотометрирования с указанными реактивами на растворах соли сернокислого алюминия и сделаны попытки использовать стильбазо и альберон для определения  $10^{-4}$ — $10^{-5}\%$  алюминия в олове высокой чистоты.

По полученным данным, чувствительность определения алюминия со стильбазо составляет 0,1 мкг в 25 мл, чувствительность определения с альбероном — 0,4 мкг в 10 мл.

Раствор комплекса алюминия со стильбазо имеет максимальную оптическую плотность при рН 6,6 (рис. 1). В присутствии ацетатной

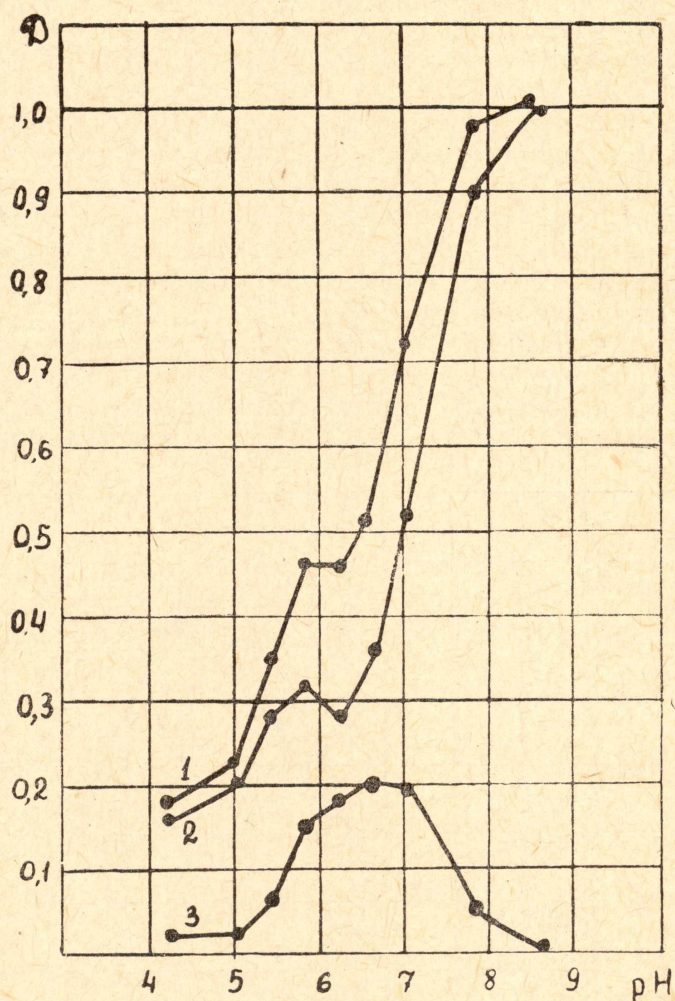


Рис. 1. Зависимость оптической плотности стильбазо и его комплекса с алюминием от рН раствора: 1 — стильбазо и его комплекс с алюминием; 2 — стильбазо; 3 — комплекс стильбазо с алюминием.

буферной смеси при рН 6,6 максимум оптической плотности фотометрируемого раствора достигается через 10 минут и не изменяется в течение 45 минут. Максимум светопоглощения при 508  $m\mu$ . Оптимальная концентрация стильбазо — 0,5 мл 0,05% -ного водного раствора на 25 мл фотометрируемого раствора. Выяснение влияния посторонних ионов подтвердило литературные данные.

Для построения калибровочных графиков была составлена следующая методика. В несколько мерных колб емкостью 25 мл вносится по

5—10 мл ацетатной буферной смеси с рН 8,1, 0,2 мл соляной кислоты (1:4), требуемый объем стандартного раствора алюминия, 0,2 мл 5%-ного свежеприготовленного раствора аскорбиновой кислоты, 0,2 мл 25%-ного уксуснокислого натрия и 0,5 мл 0,05%-ного раствора стильбазо. Содержимое колб доливается до метки ацетатной буферной смесью с рН 8,1 и перемешивается. рН подготовленного к фотометрированию раствора получается равным 6,6. Через 10 минут раствор фотоколориметрируется на ФЭК-Н-57 в кюветах 50 мм при зеленом светофильтре № 4 с максимумом пропускания 508 *м*μ. Раствор сравнения содержит все реактивы без алюминия. Установлено, что при содержании алюминия менее 0,1 *м*кг в 25 мл прямолинейной зависимости между оптической плотностью и концентрацией не наблюдается. При содержании алюминия от 0,1 *м*кг до 1,0 *м*кг в 25 мл закон Ламберта-Бера сохраняется, но имеет место плохая воспроизводимость. Аналогичный эффект наблюдается при построении калибровочных графиков по методикам, заимствованным из литературы. Не получилось сходящихся результатов и при определении алюминия в олове высокой чистоты после разложения навески с практически полным удалением олова. По методам колориметрического титрования и колориметрической шкалы надежных результатов при определении десятых долей *м*кг алюминия также получено не было.

Исследование оптических свойств комплекса алюминия с альбероном показало, что максимум светопоглощения отвечает 536 *м*μ. Границы оптимальной кислотности характеризуются пределами рН 5,0—5,5 с максимумом при 5,4 (рис. 2). Максимум оптической плотности дости-

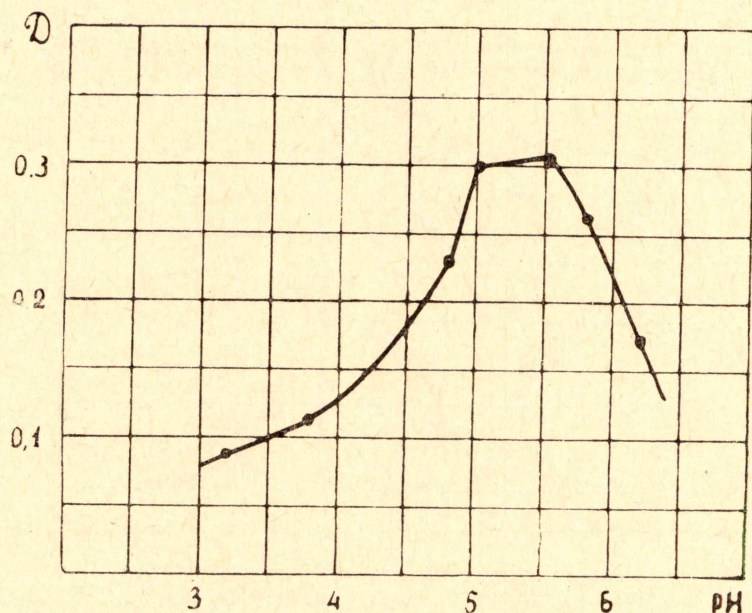


Рис. 2. Зависимость оптической плотности комплекса алюминия с альбероном от рН раствора.

гается через 5 минут и сохраняется почти без изменений в течение 15 минут. Замечено, что при стоянии подготовленных к фотоколориметрированию растворов в них появляются синие аморфные частички.

Водный раствор альберона при хранении не устойчив. Через 1—2 суток после приготовления на поверхности раствора появляется пленка и выпадает осадок.

Для построения калибровочных графиков была составлена следующая методика. В конические колбочки емкостью 50 мл вносится ацетат-

ная буферная смесь с рН 5,4 из расчета, чтобы общий объем колориметрируемого раствора составил 10 мл, требуемый объем стандартного раствора алюминия, 0,2 мл 5%-ного свежеприготовленного раствора аскорбиновой кислоты и 0,3 мл 0,3%-ного водного раствора альберона. Содержимое колбочек взбалтывается, выдерживается в течение 5 минут и фотоколориметрируется на ФЭК-Н-57 с зеленым светофильтром № 5 при 538 мμ в кюветах 20 мм. Раствор сравнения может содержать или только использованные реактивы без алюминия, или реактивы с добавками 5—10 мкг алюминия. Во втором случае десятые доли мкг алюминия определяются точнее, так как измерение оптической плотности производится на более чувствительном участке шкалы ФЭК-Н-57.

При построении калибровочных графиков для количеств алюминия от 0,01 до 0,4 мкг в 10 мл прямолинейной зависимости между оптической плотностью и концентрацией не наблюдается. Для количеств алюминия от 0,4 до 2,0 мкг в 10 мл закон Ламберта-Бера сохраняется. По причине неустойчивости растворов калибровочную кривую следует строить одновременно с определением алюминия в исследуемом материале.

Опробованные нами в качестве экстрагентов комплекса алюминия с альбероном бензол, хлороформ, четыреххлористый углерод, бутиловый спирт, изоамиловый спирт, бутилацетат, диэтиловый эфир и ацетон не дали положительных результатов.

Точность определения алюминия с альбероном проверялась на растворах соли сернокислого алюминия. Некоторые данные приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Проверка точности фотоколориметрического определения алюминия с альбероном

Взято Al, мкг	Найдено Al, мкг	Абсолютная ошибка, мкг	Относительная ошибка, %
1,0	1,15	+0,15	+15,0
2,0	1,82	-0,18	-9,0
2,0	1,76	-0,24	-12,0
2,0	2,27	+0,27	+13,5
0,50	0,39	-0,11	-22,0
2,00	1,20	-0,80	-40,0
2,00	2,60	+0,60	+30,0

Таблица 2  
Результаты определений алюминия с альбероном в образце олова высокой чистоты

Найдено Al, %	Среднее значение, %	Абсол. отклон. от среднего значения, %	Относит. отк- лон. от средне- го значения, %
$0,80 \cdot 10^{-4}$	$0,62 \cdot 10^{-4}$	$+0,18 \cdot 10^{-4}$	+29,0
$0,34 \cdot 10^{-4}$		$-0,28 \cdot 10^{-4}$	-45,1
$0,70 \cdot 10^{-4}$		$+0,08 \cdot 10^{-4}$	+12,8
$0,85 \cdot 10^{-4}$		$+0,23 \cdot 10^{-4}$	+37,0
$0,75 \cdot 10^{-4}$		$+0,13 \cdot 10^{-4}$	+20,9
$0,55 \cdot 10^{-4}$		$-0,07 \cdot 10^{-4}$	-11,2
$0,35 \cdot 10^{-4}$		$-0,27 \cdot 10^{-4}$	-43,5

Некоторые результаты, полученные нами при определении алюминия в олове высокой чистоты после разложения навески с практически полным удалением олова [12] и растворения сухого остатка в ацетатной буферной смеси с рН 5, 4, приведены в табл. 2.

### Выводы

1. Проведено сравнительное изучение фотометрического определения следов алюминия со стильбазо и альбероном.
2. Установлено, что при фотоколориметрическом определении десятых долей *мкг* алюминия с реактивом стильбазо надежных результатов не получается.
3. Реактив альберон может быть использован для фотоколориметрического определения  $10^{-4}$ — $10^{-5}\%$  алюминия в олове высокой чистоты при условии одновременного построения калибровочного графика. Ошибка определения до  $\pm 45\%$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Кузнецов, Г. Г. Каранович и Д. А. Драпкина. Колориметрическое определение алюминия с новым реагентом стильбазо. Заводская лаборатория, XVI, 787, 7, 1950.
2. Н. А. Агринская, В. И. Петрашень. Колориметрическое определение алюминия в стали с применением реагента стильбазо. Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 31, 63, 1955.
3. Н. А. Агринская. Ускоренный метод определения малых количеств алюминия в сталях и чугунах. Заводская лаборатория, XXIII, 279, 3, 1957.
4. В. А. Назаренко, Е. А. Бирюк. К определению алюминия и фтора реактивом стильбазо. Сб. «Совр. методы анализа в металлургии», М., Металлургиздат, 186, 1955.
5. Н. А. Агринская, В. И. Петрашень. Сравнительное изучение колориметрических методов определения алюминия с алюминоном и стильбазо. Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 72, 13, 1958 (1959).
6. Б. Б. Евзлина. Фотометрическое определение алюминия в шлаках фосфорных печей. Научн. ин-т по удобрениям и инсектоfungицидам, 8, 87, 1958.
7. З. С. Мухина, Е. И. Никитина и др. Методы анализа металлов и сплавов. М., Оборонгиз, 139, 1959.
8. И. С. Мустафин, Л. О. Матвеев. Аналитическое применение фенолкарбоновых кислот трифенилметанового ряда. Заводская лаборатория, XXIV, 259, 3, 1958.
9. Е. А. Кашковская. Определение алюминия с реактивом альберон. Заводская лаборатория, XXIV, 1189, 10, 1958.
10. М. И. Швайгер, Э. И. Руденко. Определение малых количеств алюминия в олове. Заводская лаборатория, XXVI, 939, 8, 1960.
11. Накагава Йосинори, Танака Такаси, Хонда Сигэру. Спектрофотометрическое определение алюминия с помощью хромазуrola S. Реф. Журнал химия, 20д45, 1962.
12. Ю. Л. Лельчук, В. Б. Соколович, Е. А. Курешева. Люминесцентное определение следов алюминия в олове высокой чистоты. Изв. ТПИ, т. 128, 1964.