

Meet., Cordoba, Sept. 20–25, 1992: Abstr. / Int. Soc. Electrochem (15 с). – Cordoba, 1992. – P. 195.

20. Sfryjewska E., Rubel S., Sadowska J. Осаждение алюминия при потенциалах положительнее равновесного из расплавов NaCl–AlCl₃ на золотые электроды // J. Electroanal. Chem. – 1997. – V. 428. – № 1–2. – P. 113–121.

21. Lo BalBo A., Campo Dall, Orto V., Sobral S., Rezzaho I. J. Определение следов алюминия в диализных жидкостях методом адсорбционной вольтамперометрии на тонкопленочном электроде // Int. Congr. Anal. Chem. Moscow, June 14–21. 1997: Abstr. Vol. 1. – Moscow, 1997. – P. 6–35.

22. Quentel F., Elleouet C., Madec C.L. Determination of the trace of aluminum(III) in natural fresh-water by cathodic redissolution following the adsorption of the aluminum-lumogallion complex // Analisis. – 1997. – V. 25. – № 7. – P. 222–225.

23. Тихонов В.Н., Яковлев П.Я. Определение алюминия в металлах и сплавах. – М: Металлургия, 1978. – 264 с.

24. Коренман И.М. Аналитическая химия малых концентраций. – М.: Химия, 1967. – 168 с.

25. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. – М.: Наука, 1988. – 268 с.

УДК 543.33:547.466

Е.В. Радион, кандидат хим. наук; Т.Л. Залевская, доцент

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (II,III) В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОДАХ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОН III

Different factors influence on accuracy of Fe (II,III) determination with sulfosalicylic acid has been studied. The possibility of this method using in the presence of considerable plenty of EDTA has been shown. On this basis express method of Fe (II,III) determination has been recommended for control of complexonic cleaning of heat energetics equipment.

Композиции на основе комплексона III (ЭДТА) широко применяются для решения задач химической очистки (отмывки) теплоэнергетического оборудования: предпусковая химическая очистка парогенерирующего оборудования ТЭС и АЭС, эксплуатационная очистка от отложений «на ходу» без снижения мощности в парогенераторах АЭС, котлах средних давлений и со снижением мощности в паровых турбинах любых давлений, эксплуатационная химическая очистка котлов любых давлений, дезактивация оборудования АЭС, обработка промывочных вод реакторов с целью повышения эффективности работы ионообменных установок по очистке продувочной воды от примесей, консервация паровых котлов с целью защиты от коррозии при остановке оборудования [1–3].

Процесс отмывки парогенераторов контролируется по ряду показателей. На завершение очистки указывает стабильность во времени концентраций ионов железа и комплексона, а также значения рН. Важнейшим из показателей является содержание железа (II,III) [1]. В связи с этим возникает задача определения железа в растворах, содержащих комплексон III.

В качестве штатной широко используется известная методика фотометрического определения железа (II,III) с сульфосалициловой кислотой (H₃SSal), основанная на об-

разовании желтого комплекса – трисульфосалицилата железа $\text{Fe}(\text{SSal})_3^{6-}$ – в интервале значений pH 8,0–11,5 [4]. Поскольку ЭДТА мешает определению, то проводят предварительную минерализацию пробы, упаривая ее с концентрированными серной и азотной кислотами [5]. Этот классический прием мокрой минерализации имеет ряд недостатков. За счет использования агрессивных реагентов характеристики методики анализа могут ухудшаться. Используемые кислоты должны быть чистыми, а материал сосуда, в котором проводят минерализацию, – инертным и не сорбировать определяемых микроэлементов (плавленый кварц, фторопласт, стеклоуглерод, благородные металлы) [6]. Кроме того, операция является достаточно длительной и не соответствует требованиям экспресс-контроля процесса отмывки «на ходу».

Цель настоящей работы – выяснение возможности определения железа по указанной методике непосредственно в технологических растворах, содержащих комплексон III, без предварительной минерализации пробы.

Исследования проведены на модельных растворах. Концентрация ЭДТА менялась в широком интервале значений – от 200 мкг/л до 20 мг/л – так, чтобы модельный раствор по этому параметру соответствовал питательной воде режима периодической отмывки «на ходу» [2]. Часто эксплуатационные отложения являются более сложными по составу, чем просто железокислотные. Так, в воде парогенераторов присутствует медноокисный шлам, который при комплексонной отмывке также выводится из парогенераторов в виде растворимых комплексонатов [1]. Поэтому вместе с ЭДТА в модельные растворы добавляли микрограммовые количества меди (II).

В работе использованы следующие реактивы и растворы: кислота серная (х.ч.); кислота азотная (ос.ч.); аммиак водный (ч.д.а.), разбавленный 1:1; сульфосалициловая кислота (ч.д.а.), 10%-ный раствор; стандартные растворы железа: 100 мкг/мл, приготовленный по точной навеске свежеперекристаллизованных железоаммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), и 1 мкг/мл, приготовленный в день проведения анализа разбавлением предыдущего раствора в 100 раз; стандартные растворы меди: 100 мкг/мл, приготовленный по точной навеске сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), и 1 мкг/мл, приготовленный в день проведения анализа разбавлением предыдущего раствора в 100 раз; стандартные растворы динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА): 100 мкг/мл, приготовленный по точной навеске $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), и 10 мкг/мл, приготовленный разбавлением предыдущего в 10 раз. Все растворы готовились на бидистиллированной воде.

Методика определения железа состояла в следующем: пробу нейтрального или слабокислого раствора помещали в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляли 5 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл раствора аммиака (1:1) и доводили объем до метки водой. Затем фотометрировали относительно раствора холостой пробы в кюветах с толщиной слоя 5 см при $\lambda=440$ нм. Измерения светопоглощения (А) выполнены на колориметре фотоэлектрическом КФК-2МП с микропроцессорной системой. По значению светопоглощения определяли концентрацию железа в исследуемом растворе, используя предварительно построенный по стандартным растворам градуировочный график. Все результаты анализа рассчитаны как средние из результатов 5 параллельных определений для одной и той же пробы в одинаковых условиях.

Для решения поставленной задачи проведено исследование влияния количества прибавленных реагентов, температуры и времени выдержки на светопоглощение растворов, содержащих желтый комплекс трисульфосалицилата железа $\text{Fe}(\text{SSal})_3^{6-}$, в присутствии ЭДТА, меди (II) и без этих добавок.

Результаты исследований показали, что интенсивность получаемой окраски практически не зависит от количества прибавленной сульфосалициловой кислоты в интервале отношений $\text{Fe}:\text{H}_3\text{SSal}$ от 1:3 до 1:10 и количества прибавленного аммиака в таком интервале значений pH, когда уже достигнуто значение, нужное для образования желтого комплекса $\text{Fe}(\text{SSal})_3^{6-}$. Влияние температуры сказывается при 45–65 °С, светопоглощение при этом незначительно возрастает – на 2,5–7,0 %.

Зависимость светопоглощения от времени выдержки $A=f(\tau)$ изучена для растворов с концентрацией железа 400 мкг/л и 1 мг/л (рис.1). Если раствор не содержит ЭДТА, то светопоглощение можно измерять сразу же после сливания всех реагентов, поскольку оно остается постоянным в течение 1 часа с момента приготовления (кр. 1, 2). В присутствии ЭДТА максимальная интенсивность окраски достигается после 15–20 минут выдерживания раствора (кр.3,4). Комплексы железа (III) с сульфосалициловой кислотой прочнее, чем с этилендиаминтетраацетат-ионами: константы устойчивости $\text{Fe}(\text{SSal})_3^{6-}$ и FeHY равны $10^{33,10}$ и $10^{14,59}$ соответственно [7]. Однако, судя по полученным данным, воздействие кинетических факторов приводит к тому, что переход железа из FeHY в $\text{Fe}(\text{SSal})_3^{6-}$ требует определенного времени. Когда в модельный раствор введены ЭДТА и медь (II), постоянное значение светопоглощения достигается через 10–15 минут (кр. 5). Надо отметить, что по истечении указанного времени светопоглощение всех растворов, содержащих добавки, становится равным светопоглощению растворов железа той же концентрации без добавок.

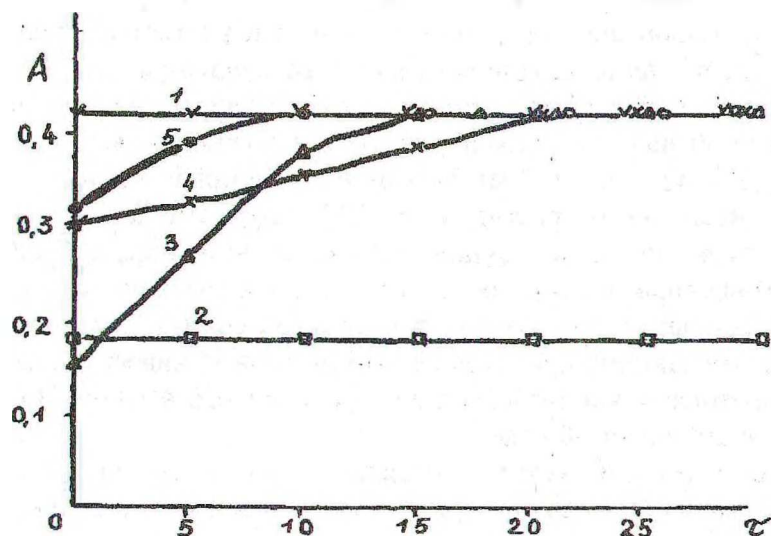


Рис. 1. Зависимость светопоглощения от времени: 1 – $C_{\text{Fe}}=1$ мг/л; 2 – $C_{\text{Fe}}=400$ мкг/л; 3 – $C_{\text{Fe}}=1$ мг/л, $C_{\text{эдта}}=200$ мкг/л; 4 – $C_{\text{Fe}}=1$ мг/л, $C_{\text{эдта}}=1$ мг/л; 5 – $C_{\text{Fe}}=1$ мг/л, $C_{\text{эдта}}=20$ мг/л, $C_{\text{Cu}}=50$ мкг/л

Из изложенного следует, что железо в технологических водах, содержащих комплексон III и медь (II), можно определять, не подвергая пробы минерализации, если анализируемые растворы выдерживать после сливания всех реактивов 10–15 минут перед фотометрированием. В табл.1 представлены данные определения железа в присутствии ЭДТА с минерализацией пробы и без нее, которые показывают, что железо с удовлетворительной точностью определяется из растворов с добавками ЭДТА без разложения последнего. Напротив, операция минерализации пробы даже при достаточно высокой концентрации железа (200 мкг/л) приводит к недопустимо большим ошибкам,

которые, очевидно, обусловлены наличием микропримесей железа в концентрированных азотной и серной кислотах, используемых для минерализации, и несовершенством процесса разложения пробы.

Таблица 1

Относительные ошибки (ϵ) определения железа в присутствии 1 мг/л ЭДТА с минерализацией и без минерализации пробы

Введено Fe, мкг/л	Определено Fe, мкг/л		ϵ , %	
	без разложения ЭДТА	с разложением ЭДТА	без разложения ЭДТА	с разложением ЭДТА
200	200	400	0	+100
1000	880	1080	-12	+8
2000	1880	1800	-6	-10
4000	4000	4000	0	0

Изучены ошибки определения железа по предложенной методике (без предварительного разрушения комплексона III) в зависимости от следующих факторов:

- концентрации железа в интервале 300–3000 мкг/л при постоянной концентрации ЭДТА, равной 5 мг/л (табл.2);
- отношения $C_{\text{ЭДТА}}/C_{\text{Fe}}$ в интервале концентраций железа 20–200 мкг/л (табл. 3);
- концентрации ЭДТА в интервале 0,2–20 мг/л при постоянной концентрации железа, равной 1 мг/л;
- концентрации железа в интервале 20–1000 мкг/л при постоянной концентрации меди, равной 50 мкг/л;
- концентрации железа в интервале 20–1000 мкг/л при постоянных концентрациях меди (50 мкг/л) и ЭДТА (20 мг/л).

Таблица 2

Относительные ошибки определения железа в присутствии 5 мг/л ЭДТА

C_{Fe} , мкг/л	ϵ , %	
	в присутствии ЭДТА	без ЭДТА
300	+3,3	+3,4
400	+2,6	+2,4
500	+1,0	+4,1
600	+1,8	+3,2
700	+3,0	+4,0
900	+1,2	+3,7
1000	0	0
1100	0	+2,9
2000	-4,3	-2,2
3000	-1,8	0

Во всех случаях для сопоставления были получены аналогичные данные для растворов, не содержащих добавок. Результаты, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что ошибки определения 300–3000 мкг/л железа в присутствии 5 мг/л ЭДТА не превышают $\pm 5\%$.

В области малых концентраций железа с увеличением избытка комплексона III ($C_{\text{ЭДТА}}/C_{\text{Fe}}$) возрастают отрицательные ошибки определения (табл. 3).

Таблица 3

Относительные ошибки определения железа в зависимости от избытка ЭДТА

Введено Fe, мкг/л	Без ЭДТА		В присутствии ЭДТА		
	Определено Fe, мкг/л	ϵ , %	$C_{\text{ЭДТА}}/C_{\text{Fe}}$	Определено Fe, мкг/л	ϵ , %
20	15	-25,0	250	15	225,0
40	42	+5,0	125	28	-30,0
60	68	+13,3	83	55	-8,3
80	82	+2,5	63	55	-31,3
100	95	-5,0	50	95	-5,0
200	180	-10,0	25	170	-15,0

Установлено, что ошибки определения железа при его концентрации 1 мг/л в присутствии 0,2–20 мг/л комплексона III зависят от молярного отношения концентраций ЭДТА:Fe. При ЭДТА:Fe=6:1 ошибка достигает максимальной величины, равной -10%, в остальных случаях она не превышает $\pm 5\%$, причем до отношения ЭДТА:Fe=7:1 ошибки по знаку преимущественно отрицательные, а с увеличением этого отношения – преимущественно положительные. Полученные результаты позволяют предположить, что сульфосалициловая кислота легче образует комплекс с железом (II, III), находящимся в виде комплексоната, чем с ионами железа, существующими в растворе в виде моно- и полиядерных гидроксоформ. Ведь в реальных условиях химической очистки металлы могут находиться в растворе не только в виде M^{n+} , но и $M(OH)_m^{n-m}$ [1], а гидроксокомплексы железа весьма устойчивы: константы устойчивости форм $Fe(OH)_3^0$ и $Fe(OH)_2^+$ составляют 10^{30} и $10^{22,33}$ соответственно [7].

Исследования показали, что точность определения 20–1000 мкг/л железа в присутствии 50 мкг/л меди (II), того же количества меди и 20 мг/л комплексона (III) оказалась вполне удовлетворительной (эти концентрации меди и ЭДТА являются максимальными для технологических вод).

Предложенная методика удовлетворяет требованиям экспресс-контроля: время проведения анализа для серии из 5–6 проб составляет 25–30 минут. Она проста в исполнении, определению не мешают комплексон III и продукты коррозии оборудования. Методика достаточно чувствительна – предел обнаружения составляет 20 мкг/л железа – и точна для целей контроля хода комплексонных отмывок парогенераторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
2. Маргулова Т.Х. Применение комплексонов в теплоэнергетике. – М.: Энергия, 1973. – 210 с.
3. Химические очистки теплоэнергетического оборудования / Под ред. Т.Х. Маргуловой. – М.: Энергия, 1978. Вып. 2. – 315 с.
4. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
5. Унифицированные методы анализа вод / Под общ. ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973. – 360 с.
6. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. – М.: Наука, 1988. – 268 с.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.