

Л.Н. Бухтеева, Л.И. Ганаго, канд.хим.наук

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ В ДВОЙНЫХ СПЛАВАХ V - Al
и V - - Cr

Среди органических соединений, применяемых для фото-метрического определения ванадия, важное место занимают красители трифенилметанового ряда (ТФМ-ряда) [1]. Их общим недостатком является малая избирательность: образование комплексов происходит в слабокислой среде при рН 4--5, к тому же они не экстрагируются органическими растворителями. Это объясняется, по-видимому, наличием в молекулах красителей сульфогрупп, повышающих растворимость соединений.

В последние годы появился ряд работ по использованию в качестве крупных гидрофобных оснований дифенилгуанидина, позволяющего экстрагировать соединения ванадия с красителями в виде так называемых ионных ассоциатов [2--4]. Эффективность действия дифенилгуанидина определяется широким интервалом кислотности растворов (от 6--7 н, HCl до рН 8--9), при котором он присутствует в катионной форме [5]. Следует отметить, что образование комплексных соединений ванадия с красителями ТФМ-ряда и их экстракция в присутствии дифенилгуанидина происходит практически в одних и тех же пределах рН 4--5,5. При экстракции наблюдается лишь небольшой сдвиг рН в кислую область на 0,5, редко на 1,0 [6]. Поэтому определение ванадия в присутствии таких элементов, как алюминий и хром (образующих комплексы с красителями при тех же значениях рН), без их предварительного отделения, оказывается невозможным. Нами установлено, что замена дифенилгуанидина ге-

тероциклическим азотсодержащим соединением 1,10-фенантролином позволяет проводить экстракцию в более кислой среде и тем самым повышать избирательность определения ванадия.

Цель данной работы -- изучить возможность определения ванадия в двойных сплавах V -- Al и V -- Cr в присутствии Al и Cr с использованием реакции образования ионного ассоциата ванадия с красителем ТФМ-ряда пирокатехиновым фиолетовым (ПФ) в присутствии 1,10-фенантролина (ФЕН). Пирокатехиновый фиолетовый по своим аналитическим данным (контрастности, чувствительности) относится к числу наиболее перспективных реактивов на ванадий [1]. Взаимодействие ванадия с ПФ в водном растворе, как и с большинством других красителей ТФМ-ряда, происходит при pH 4,8. Введение ФЕН позволяет экстрагировать ионный ассоциат V -- ПФ -- ФЕН кислородсодержащими растворителями, из которых наилучшим является н-бутиловый спирт, практически полностью переводящий комплекс в органическую фазу. Оптимальное значение pH экстракции находится в пределах 2,4--3,4. Такой значительный сдвиг в более кислую область сильно замедляет реакции образования комплексов Al и Cr с ПФ; ассоциат V -- ПФ -- ФЕН образуется при этом практически мгновенно. Методом добавок установлено, что определению ванадия при pH 2,4 не мешают 10-кратные количества Al и 15-кратные -- Cr. Ввиду того что анализу подвергались двойные сплавы V -- Al и V -- Cr с взаимным изменением содержания элементов от 10 до 90 вес.%, определение ванадия можно было проводить в присутствии алюминия и хрома.

Методика определения ванадия. Навеску сплава 0,05--0,1 г растворяют при нагревании в 10--15 мл H_2SO_4 (1:1) с последующим добавлением в конце растворения HNO_3 (конц.), выпаривают до паров SO_3 и переносят в мерную колбу на 100 мл. Аликвотную часть раствора, содержащего 20--40 мкг ванадия, помещают в делительную воронку емкостью 100 мл, нейтрализуют до pH ~ 2, прибавляют 2,5 мл соляногликолевого буферного раствора с pH 2,4--2,5 мл $4,0 \cdot 10^{-3}$ М ПФ, $0,5$ мл $3,5 \cdot 10^{-2}$ М ФЕН и экстрагируют в течение двух минут 10 мл н-бутанола. Экстракт отфильтровывают и измеряют оптическую плотность при $\lambda_{\text{опт}} = 540$ нм в кювете с $l = 1$ см с использованием холостого опыта в качестве раствора сравнения. Подчинение закону Бера наблюдается в пределах концентраций 5--40 мкг V в 10 мл н-бутанола. Результаты анализа статисти-

Табл. 1. Результаты определения ванадия в сплавах V-Al, V-Cr и статистическая оценка данных анализа

Сплав	Содержание ванадия в сплавах X_i , %			Среднее из трех определений X , %	Среднее квадратичное отклонение $S_{абс}$, %	Погрешность опыта при $\alpha = 0,95$ и $t_{\alpha} = 4,3$	
						$\sigma_{абс}$	$\sigma_{отн}$
V-Al	56,0;	55,5;	55,8	55,8	0,26	0,84	1,15
	44,6;	45,0;	44,9	44,8	0,21	0,52	1,16
	32,5;	31,9;	32,3	32,2	0,31	0,77	2,39
	17,2;	16,9;	17,4	17,0	0,21	0,52	3,05
V-Cr	11,6;	11,3;	11,4	11,5	0,17	0,42	3,7
	30,6;	30,9;	30,3	30,6	0,30	0,74	2,43
	39,0;	38,5;	39,5	39,0	0,50	1,24	3,20
	49,5;	49,3;	50,0	49,6	0,36	0,89	1,8

чески обработаны [7] (табл. 1). Наибольшая погрешность определения ванадия в сплавах V-Al равна 3,05% V-Cr -- 3,7%.

Разработанный экстракционно-фотометрический метод определения ванадия в сплавах проверен объемным методом. Получена хорошая сходимость результатов. По скорости выполнения экстракционно-фотометрический метод превышает объемный в два раза.

В ы в о д ы

Разработан экстракционно-фотометрический метод определения ванадия в двойных сплавах V-Al и V-Cr в присутствии Al и Cr. Результаты статистически обработаны.

Л и т е р а т у р а

1. Григорьева М.Ф., Церковницкая И.А. О зависимости между строением красителей трифенилметанового ряда и аналитическими свойствами их комплексов с ванадием. -- "Проблемы современной аналитической химии". Л., 1976, №1, с. 25.
2. Бабенко Н.Л., Бусев А.И., Чистяченко И.Н. Экстракция V (IU) в виде ионных ассоциатов с некоторыми органическими основаниями. -- ЖНХ, 1973, 18, № 3, с. 715.
3. Бабенко Н.Л., Бусев А.И., Чистяченко И.Н. Экстракция ванадия (IU) с глицинкрезоловым красным и глицинтимоловым синим в присутствии дифенилгуанидина. -- ЖНХ, 1974, 18, №6, с. 1587.
4. Гордеева М.Н., Рындина А.М. Экстракционно-фотометрическое определение ванадия (IU) с бромпирогалловым красным в присутствии дифенилгуанидина. -- "Вестн. Ленингр. ун-та. Физика-химия", 1974, № 4, с. 153.
5. Кузнецов В.И. Химические основы экстракционно-фотометрических методов анализа. М., 1963, с. 41.
6. Гордеева М.Н. Экстрак-

ция ионных ассоциатов некоторых редких элементов с нилгуанидином. — "Проблемы современной аналитической химии", Л., 1976, №1, с. 131. 7. Доерфель К. Статистика аналитической химии. М., 1969. дифе- хи-