

УДК 546.723:535.24

Л.С. КОРОЛЬ, канд.хим. наук, доц.,
Х.Я. ЛЕВИТМАН, канд.хим.наук, доц.,
И.В. НАГОРНАЯ, ассист., А.Л. СПЕКТОР, ассист.
(БПИ)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (III) ПРИ ПОМОЩИ РОДИЗОНАТА НАТРИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Родизонат натрия как аналитический реактив применяется для качественного определения ионов Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} [1]. Он использовался нами для количественного определения свинца, по отношению к которому родизонат натрия зарекомендовал себя специфическим и достаточно чувстви-

тельным реактивом [2]. Одновременно было замечено, что в кислой среде данный реактив образует окрашенное в сине-фиолетовый цвет соединение с ионом железа (III). В изученной периодической литературе мы не обнаружили сведений по исследованию данной реакции. Исходя из этого целью настоящей работы являлось определение оптимальных условий взаимодействия иона железа (III) с родизонатом натрия, установление состава образующегося соединения и выяснение аналитических возможностей указанной реакции.

Исходными растворами служили 0,01 М раствор хлорного железа и 0,0093 М раствор родизоната натрия. (Na_2R — сокращенное обозначение родизоната натрия $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$). Светопоглощение измерялось на спектрофотометре СФ-4. Для выяснения оптимальных условий проведения реакции были сняты спектры поглощения растворов реагента и продукта его взаимодействия с ионом железа (III) (рис.1), а также изучено влияние на величину оптической плотности рН среды, концентрации стабилизатора. Из рисунка следует, что наиболее значительная разница в светопоглощении растворов реактива и образовавшегося соединения наблюдается при $\lambda = 580$ нм. В дальнейшем все определения проводились при этой длине волны. Максимальное светопоглощение наблюдалось в интервале рН от 3,5 до 4,6. Измерения оптической плотности осуществлялись при рН = 3,5–3,6. Изучено также изменения оптической плотности исследуемых растворов во времени. Установлено, что постоянство оптической плотности достигается через 5–7 мин с момента смешивания компонентов и заметно не меняется в течение нескольких часов.

На основании проведенных исследований принята следующая методика приготовления смесей: в мерную колбу емкостью 50 мл вводились в одной и той же последовательности раствор хлорида железа, 1,5 мл 0,01 М соляной кислоты, 1 мл 0,5%-ного раствора желатины и раствор родизоната натрия. Смесь тщательно перемешивалась, и через 10 мин измерялось светопоглощение при $\lambda = 580$ нм.

Состав образовавшегося соединения устанавливался методом молярных отношений [3]. Приготавливалась серия смесей с постоянной концентрацией хлорного железа и переменной — родизоната натрия. Объем каждой смеси — 50 мл. Оптическая плотность определялась при толщине слоя 50 мм. Полученные результаты представлены на рис. 2. Из данных рисунка можно вывести, что график светопоглощения состоит из двух пересекающихся прямых при отношении $\text{Fe}^{3+} : \text{Na}_2\text{R} = 2:3$, т.е. образуется родизонат железа (III) нормального состава $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{O}_6)_3$.

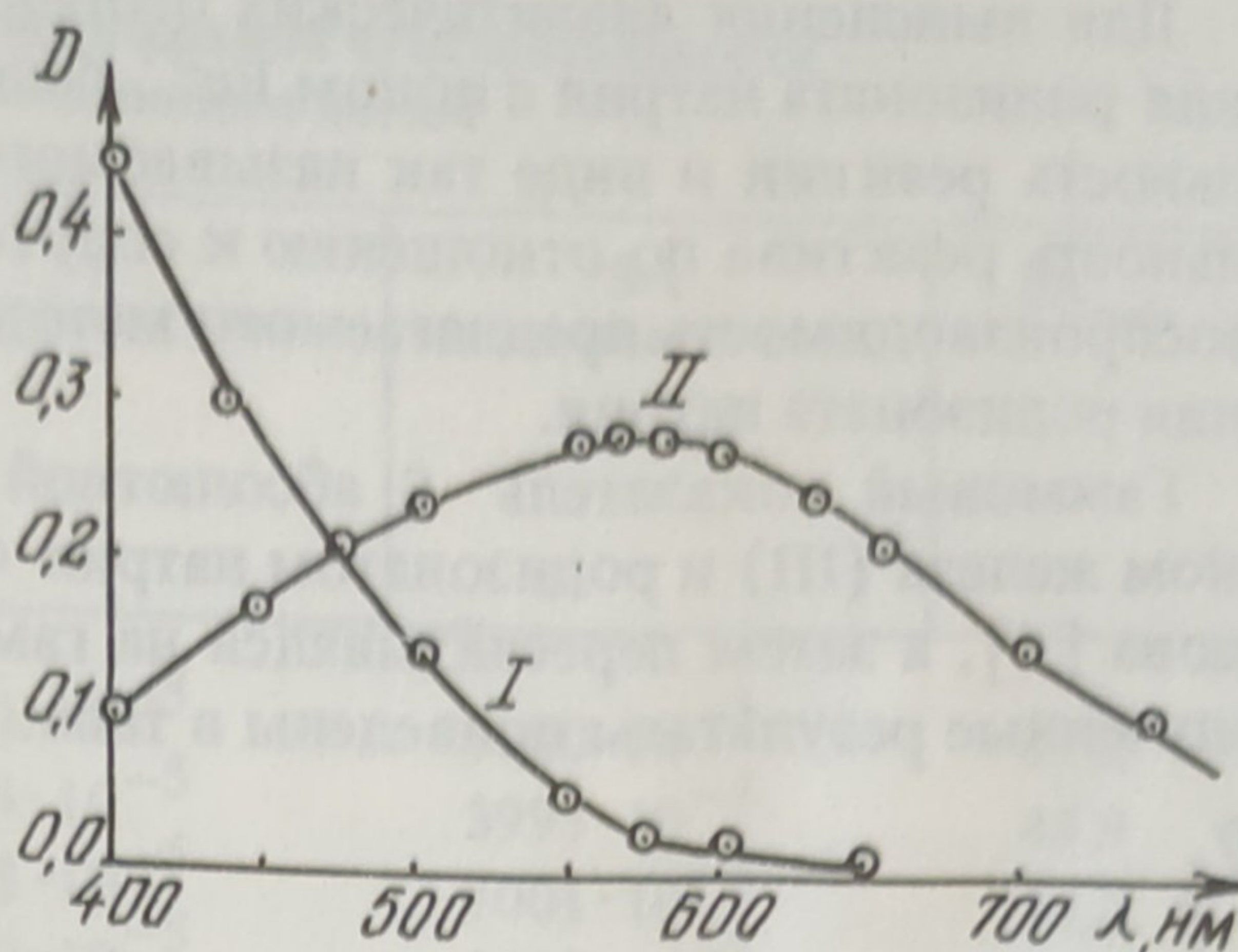


Рис. 1. Спектры поглощения родизоната натрия (I) и его соединения с ионом железа (II).

Для выяснения аналитических особенностей исследованного взаимодействия родизоната натрия с ионом Fe^{3+} были определены абсолютная чувствительность реакции в виде так называемого гаммового показателя и избирательность реактива по отношению к сопутствующим ионам, а также точность и воспроизводимость предлагаемого метода определения железа (III) при помощи родизоната натрия.

Гаммовый показатель S абсолютной чувствительности реакции между ионом железа (III) и родизонатом натрия определялся по методике В.И.Кузнецова [4], а затем пересчитывался на гамма-атом определяемого иона [5]. Полученные результаты приведены в табл. 1.

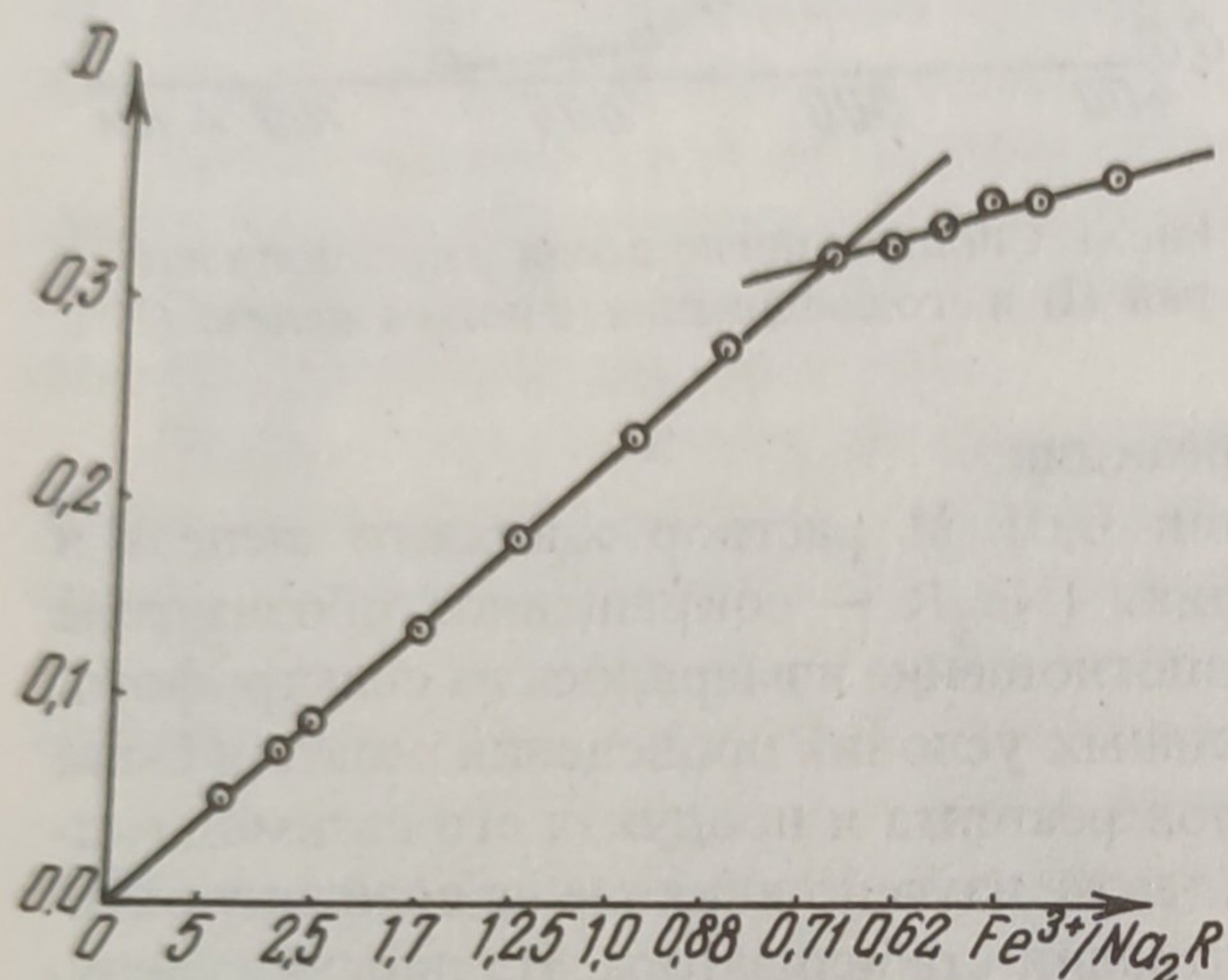


Рис. 2. Определение состава соединения методом молярных отношений.

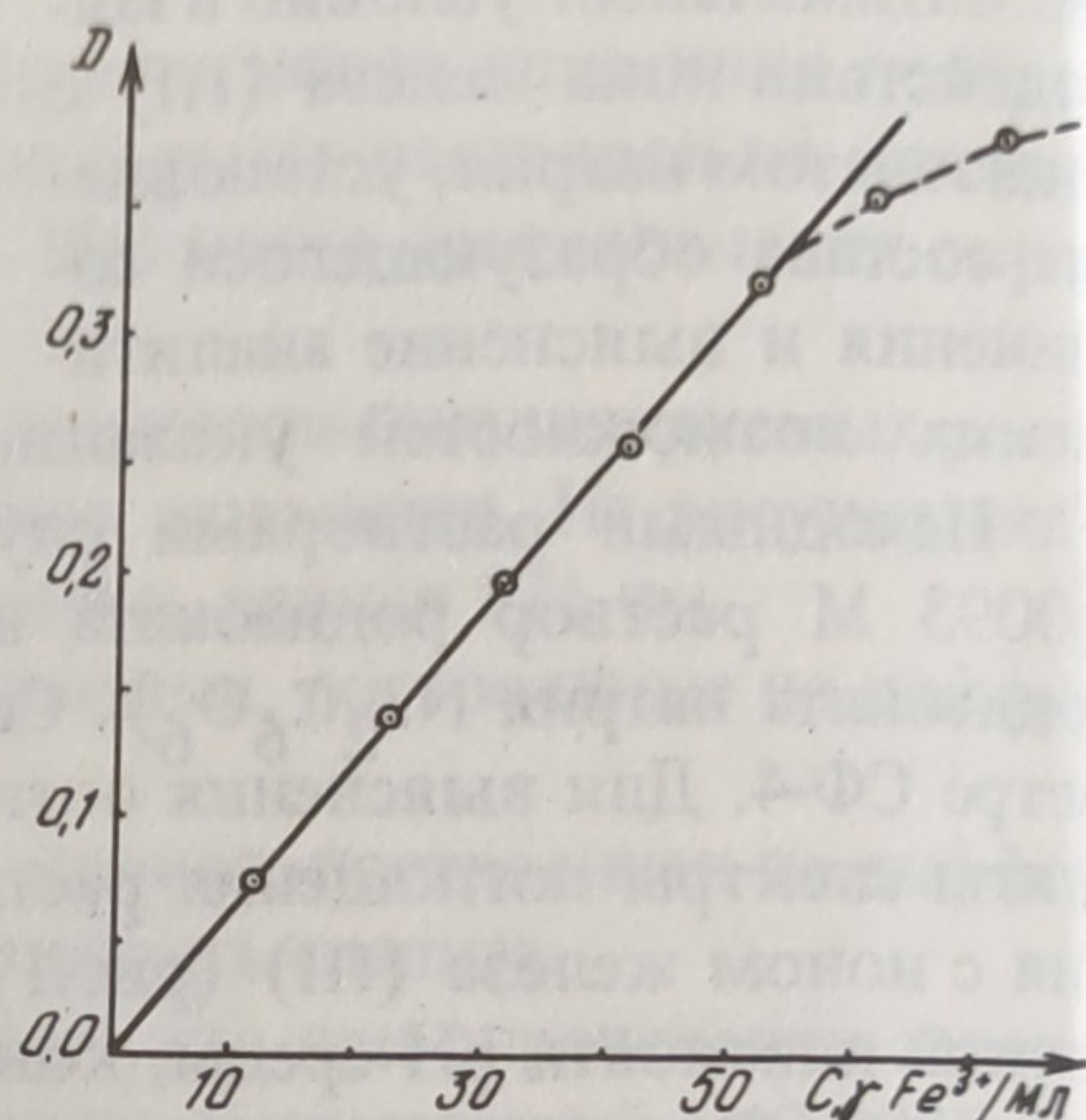


Рис. 3. Калибровочный график для фотометрического определения железа (III) родизонатом натрия.

Табл. 1. Определение показателя абсолютной чувствительности реакции иона железа (III) с родизонатом натрия

Взято Fe^{3+} , $\gamma/\text{мл}$	D , $d = 10 \text{ мм}$	S	SA
2,0	0,067	0,0335	1,8710
4,0	0,142	0,0355	1,9827
6,0	0,192	0,0320	1,7872
8,0	0,250	0,0313	1,7481
10,0	0,320	0,0320	1,7872

Примечание. Гаммовый показатель абсолютной чувствительности S — оптическая плотность раствора, содержащего 1 γ определяемого вещества в 1 мл раствора при толщине слоя 10 мм.

$$S_{\text{ср}} = 3285 \cdot 10^{-5}; \quad SA_{\text{ср}} = 183524 \cdot 10^{-5}$$

Табл. 2. Определение относительной чувствительности реагента к мешающим ионам

Мешающий ион	Концентрация мешающего иона, $\gamma/\text{мл}$	D, $d=10\text{ мм}$	S мешающего иона	SA мешающего иона	SA _{отн}
Ni ²⁺	11,74	0,006	$51,1 \cdot 10^{-5}$	$3000 \cdot 10^{-5}$	61,2
Al ³⁺	5,39	0,008	$148,4 \cdot 10^{-5}$	$3993 \cdot 10^{-5}$	45,9
Bi ³⁺	41,8	0,014	$33,5 \cdot 10^{-5}$	$7001 \cdot 10^{-5}$	26,2
Ca ²⁺	8,02	0,017	$212,0 \cdot 10^{-5}$	$8497 \cdot 10^{-5}$	21,6
Co ²⁺	11,78	0,022	$186,8 \cdot 10^{-5}$	$11003 \cdot 10^{-5}$	16,7
Cr ³⁺	10,4	0,018	$334,0 \cdot 10^{-5}$	$17368 \cdot 10^{-5}$	10,56
Zn ²⁺	13,07	0,043	$329,0 \cdot 10^{-5}$	$21507 \cdot 10^{-5}$	8,5
Cd ²⁺	22,48	0,108	$480,0 \cdot 10^{-5}$	$53952 \cdot 10^{-5}$	3,4
Cu ²⁺	12,7	0,064	$504,0 \cdot 10^{-5}$	$57767 \cdot 10^{-5}$	3,2
Mn ²⁺	11,0	0,017	$909,0 \cdot 10^{-5}$	$49943 \cdot 10^{-5}$	3,2
Sr ²⁺	17,52	0,280	$1598,0 \cdot 10^{-5}$	$140017 \cdot 10^{-5}$	1,3
Pb ²⁺	41,44	0,300	$724,0 \cdot 10^{-5}$	$150006 \cdot 10^{-5}$	1,2
Ba ²⁺	27,47	0,400	$1456,0 \cdot 10^{-5}$	$199967 \cdot 10^{-5}$	0,91

Табл. 3. Результаты количественного определения иона Fe³⁺ родизонатом натрия

Взято Fe ³⁺ , γ	Найдено Fe ³⁺ , γ	Относительная ошибка, %
150	155	+ 3,3
200	197	- 1,5
300	307	+ 2,3
400	388	- 3,0
500	494	- 1,2

Гаммовый показатель, умноженный на атомную массу определяемого вещества, дает гамма-атомный показатель SA. Применять его целесообразно, если сравнивать чувствительность данного реактива к различным ионам.

Для количественной оценки избирательности реактива применен критерий: относительная чувствительность SA_{отн} [6]. Относительная чувствительность равна отношению гамма-атомной чувствительности реакции с определяемым ионом к гамма-атомной чувствительности того же реактива с примесным ионом, определенным в тех же условиях. Относительные чувствительности реакций родизоната натрия с ионами, обычно сопутствующими иону железа, приведены в табл.2.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что определению железа (III) родизонатом натрия в заметной степени мешают ионы бария, свинца, стронция, марганца, меди, кадмия, в меньшей — ионы цинка.

Количественное определение железа родизонатом натрия осуществлялось с помощью калибровочного графика. Для построения графика готовились стандартные растворы в мерной колбе на 50 мл, в которую вводились определенные количества раствора железа, 1,5 мл 0,01 М раствора HCl, раствор родизоната натрия и вода до метки. Оптическая плотность этих смесей измерялась при толщине слоя 50 мм относительно раствора реагента. Калибровочный график строился в координатах $C_{Fe^{3+}}/D$ (рис.3) и рассчитывался на основании экспериментальных данных методом наименьших квадратов [7]. Данные по количественному определению железа (III) приведены в табл.3.

Для оценки воспроизводимости и точности предлагаемого метода была проведена статистическая обработка девяти параллельных определений [8]. Показано, что точность прямого измерения равна $11,87 \times 10^{-3}$. Вероятная относительная погрешность составляет 2,42%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф а й г л ь Ф., А н г е р В. Капельный анализ неорганических веществ. — М., 1976, ч.1. — 390 с.
2. К о р о л ь Л.С., Л е в и т м а н Х.Я. Спектрофотометрическое исследование взаимодействия иона свинца с родизонатом натрия. — Изв. АН БССР. Сер. хим.наук, 1974, № 3, с.56.
3. Б а б к о А.К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. — Киев, 1955. — 325 с.
4. К у з н е ц о в В.И., Б у д а н о в а Л.М., Н е н а ш е в а Л.А. Абсолютная чувствительность аналитических реакций. — В сб.: Тр. Всесоюзн.заочн.политехн.ин-та. Сер.хим. М., 1967, 39, с.22.
5. Л е в и т м а н Х.Я., К о р о л ь Л.С., С п е к т о р А.Л. Сравнительное изучение реагентов для фотометрического определения висмута. — Докл. АН БССР, 1977, 21, № 4, с. 332.
6. М а л е в а н н ы й В.А., Л е л ь ч у к Ю.А. О количественной оценке мешающего действия посторонних катионов в спектрофотометрическом методе анализа. — ЖАХ, 1968, 23, №10, с.1558.
7. К о м а р ь Н.М. К вопросу о применении математической статистики в аналитической химии. — ЖАХ, 1952, 7, № 6, с.325.
8. Н а л и м о в В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. — М., 1960. — 431 с.