



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 28912

(13) C2

(51) 6 G01N33/52, 7/04

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛІЗА В МІНЕРАЛЬНИХ КИСЛОТАХ

1

2

(21) 97115370

(22) 05.11.1997

(24) 15.04.2002

(46) 16.10.2000, Бюл. № 5, 2000 р.

(72) Сухан Василь Васильович, Набиванець Богдан Йосипович, Трохименко Ольга Митрофанівна, Лисенко Олена Миколаївна

(73) Київський університет імені Тараса Шевченка

(56)

(57) Спосіб визначення заліза в мінеральних кислотах, що включає окиснення заліза (II) в залізо

(III), отримання комплексної сполуки заліза (III) в кислому середовищі шляхом введення в пробу, яка аналізується, тіоціанату амонію та наступне фотометрування розчину, який **відрізняється** тим, що наважку мінеральної кислоти розбавляють водою до концентрації (0,7-1,2)М, введення тіоціанату амонію здійснюють до концентрації (0,15-0,25)М, комплексну сполуку заліза (III) на (0,08-0,20)г пінополіуретану марки М-40 з наступною десорбцією (1-5) 10 М розчином тіоціанату амонію в ацетоні.

Винахід належить до аналітичної хімії, зокрема, до методів визначення заліза, і може бути використаний заводськими та науково-дослідними лабораторіями для експресного контролю вмісту заліза в мінеральних кислотах, зокрема, азотній, сірчаній, соляній, фосфорній та хлорній.

Відомі способи визначення заліза в мінеральних кислотах складаються з двох стадій:

1) стадії пробопідготовки, що включає випаровування наважки кислоти від 50 до 2г (залежно від кваліфікації кислоти) в платиновій, кварцевій чи фарфоровій чашках на електричній плитці, водяній бані чи під ІЧ лампою (залежно від природи кислоти). Сухі залишки розчиняють в 0,5мл концентрованої соляної кислоти і розбавляють водою до певного об'єму;

2) стадії визначення, що включає відбір аліквоти отриманого розчину, переведення заліза в одну певну ступінь окиснення (заліз II) чи залізо(III) залежно від використовуваного способу визначення), нейтралізацію розчину аміаком до рН 2, прибавлення розчину реактиву, подальше регулювання рН розчину до 4 - 7 (залежно від реактиву, що використовується), α - α' -дипіридилловий спосіб дозволяє визначати 0,002, о-фенантроліновий - 0,002, сульфосаліциловий - 0,005мг заліза в наважці кислоти [1].

До недоліків цих способів визначення заліза в мінеральних кислотах: слід віднести:

- тривалість та трудомісткість, так як внаслідок заважаючого впливу на визначення аніонів та

протонів мінеральних кислот необхідні додаткові операції пробопідготовки.

Найбільш близьким до пропонованого за технічною суттю та результати, що досягаються, є тіоціанатний (роданідний) спосіб [2]. Цей спосіб ґрунтується на попередній пробопідготовці наважки кислоти, окисненні заліза(II) до заліза(III), отриманні комплексної сполуки заліза(III) шляхом введення тіоціанату амонію та наступного фотометрування розчину. Спосіб здійснюється таким чином. 50г (36,0мл) азотної кислоти кваліфікації х.ч. чи 10г (7,2мл) кваліфікації ч.д.а. і ч. помішають в фарфорову чи кварцеву чашку та випаровують на водяній бані чи під ІЧ лампою. Сухий залишок розчиняють в 0,5мл розчину соляної кислоти з масовою часткою 25% і змивають в мірну колбу місткістю 50мл. 20мл отриманого розчину помішають в мірну колбу на 50мл, додають 3мл розчину соляної кислоти з масовою часткою 25%, 1мл свіжоприготовленого розчину персульфату амонію з масовою часткою 5% (для переведення заліза(II) в залізо (III)), 4мл розчину тіоціанату амонію з масовою часткою 30%, доводять об'єм до мітки водою і перемішують. Отриманий розчин фотометрують при довжині хвилі 450нм та товщині поглинаючого шару 50мм, використовуючи градувальний графік. Досягнуто межі виявлення 0,002мг (2мкг) заліза в наважці кислоти, яку аналізують.

До недоліків відомого способу можна віднести:

- недостатню чутливість, обумовлену низьким молярним коефіцієнтом поглинання тіоціанатів

(13) C2

(11) 28912

(19) UA

заліза у водних розчинах;

- низьку точність, що обумовлена як ступінчастим комплексоутворенням тіоціанату заліза (III) у водних розчинах, так і заважаючим впливом аніонів мінеральних кислот;

- тривалість способу, так як необхідне випарювання аліквоти кислоти досуха.

В основу винаходу поставлено задачу підвищення чутливості та точності в способі визначення заліза в мінеральних кислотах. Це досягається шляхом розбавлення наважки мінеральної кислоти до її концентрації 0,7 - 1,2М та утворенням тіаціанатного комплексу заліза, його сорбції і десорбції, що забезпечує чутливість визначення заліза 0,3мкг в наважці кислоти при точності 6 - 8%. Поставлена задача вирішується тим, що в способі визначення заліза в мінеральних кислотах (азотній, сірчаній, соляній, фосфорній, хлорній) залізо(II) окислюють до заліза(III), отримують комплексну сполуку заліза в кислому середовищі введенням в пробу, що аналізується, тіоціанату амонію та фотометрують отриманий розчин. Наважку мінеральної кислоти попередньо розбавляють водою до концентрації (0,7 - 1,2)М, введення тіоціанату амонію здійснюють до концентрації (0,15 - 0,25)М, комплексну сполуку заліза(III) сорбують на (0,08 - 0,20)г пінополіуретану марки М-40 та десорбують (1 - 5)·10⁻²М розчином тіоціанату амонію в ацетоні.

Відмінними ознаками способу, що заявляється, є: сорбція тіоціанату заліза на ППУ з середовища (0,7 - 1,2)М мінеральної кислоти і (0,15 - 0,25)М тіоціанату амонію і його десорбція (1 - 5)·10⁻²М ацетоновим розчином тіоціанату амонію.

В основу пропонованого способу визначення заліза в мінеральних кислотах покладене виявлений ефект сорбції на ППУ з їх водних розчинів слідових кількостей заліза(III) при введенні в розчин, що аналізується, розчину тіоціанату амонію і кількісної десорбції заліза ацетоновим розчином тіоціанату амонію.

Інтервал кислотності, що заявляється, і концентрації тіоціанату амонію забезпечує сорбцію заліза на ППУ з водних розчинів мінеральних кислот у вигляді тіоціанату заліза, що дозволяє досягти більш високої чутливості і точності визначення порівняно з прототипом.

Слід відмітити, що тільки у випадку використання в якості сорбента ППУ марки М-40 на основі простих поліефірів, а саме на основі оксиду пропілену, досягається висока чутливість визначення, так як ступінь вилучення тіоціанатних комплексів заліза(III) зростає при переході від ППУ на основі складних ефірів до полімерів на основі простих ефірів. Крім того, на процес сорбції впливає не тільки природа функціональних груп полімера, але і його специфічна геометрія (просторова будова) [3 - 5]. Так, ступінь сорбції тіоціанату заліза зростає в ряду ППУ на основі: оксиду етилену, суміші оксиду етилену і оксиду пропілену, оксиду пропілену.

Використання в якості десорбента ацетону замість ацетонових розчинів тіоціанату амонію не дозволяє кількісно вилучити залізо з ППУ у вигляді тіоціанатних комплексів із-за конкуруючої дії аніонів мінеральних кислот, зокрема хлорид-іонів.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак запропонованого способу є достатньою для забезпечуваного винаходом технічного результату: нижня межа визначуваного вмісту - 0,0003мг (0,3мкг) заліза в наважці кислоти, що аналізується, точність - 6 - 8%.

Спосіб реалізується наступним чином. Наважку (чи певний об'єм) мінеральної кислоти, що містить 0,3 - 20мкг заліза(III), розбавляють дистильованою водою так, щоб її концентрація становила від 0,7 до 1,2М, приливають 1мл свіжоприготовленого розчину персульфату амонію з масовою часткою 5%, 0,8 - 1,3мл 5М водного розчину тіоціанату амонію (концентрація тіоціанату амонію від 0,15М до 0,25М) і додають 0,05 - 0,25г ППУ у вигляді кубиків 5х5х5мм. Кубики ППУ прижимають скляною паличкою для видалення пухирців повітря і суміш перемішують магнітною мішалкою протягом 15хв. ППУ виймають з розчину, віджимають між аркушами фільтрувального паперу, поміщають в бюкс місткістю 50мл, заливають 10мл (1 - 5)·10⁻²М розчину тіоціанату амонію в ацетоні, перемішують і закривають. Через 10хв десорбат фільтрують через паперовий фільтр біла стрічка в кювету з товщиною поглинаючого шару 20мм і аналізують фотометричним методом при 450 - 490нм, використовуючи градувальний графік.

Приклад конкретного визначення. До 23мл дистильованої води приливають при перемішуванні 2,0г (1,7мл) концентрованої соляної кислоти, що містить 1мкг заліза(III), 1мл свіжоприготовленого розчину персульфату амонію з масовою часткою 25%, 1мл 5М розчину тіоціанату амонію (концентрація 0,2М) і додають 0,1г ППУ у вигляді кубиків 5х5х5мм. Кубики ППУ прижимають скляною паличкою для видалення пухирців повітря і суміш перемішують магнітною мішалкою протягом 15хв. ППУ виймають з розчину, віджимають між аркушами фільтрувального паперу, помішають в бюкс місткістю 50мл, заливають 10мл 5·10⁻²М розчину тіоціанату амонію в ацетоні, перемішують і накривають. Через 10хв реекстракт фільтрують через паперовий фільтр біла стрічка в кювету з товщиною поглинаючого шару 20мм і аналізують за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2МП при 490нм, використовуючи градувальний графік. Розчином порівняння слугував десорбат, отриманий аналогічно, але з соляною кислотою попередньо отриманою насиченням води газуватим хлористим воднем.

Середнє, значення поглинання при числі паралельних дослідів рівному 5 та довірчій ймовірності 0,95 дорівнювало 0,085 ± 0,005, що відповідає 0,92 ± 0,05мкг заліза. Відносна похибка визначення становить 8% (табл. 2, приклад 2).

Параметри способу, що заявляється: концентрація мінеральної кислоти (0,7 - 1,2)М, концентрація тіоціанату амонію (0,15 - 0,25)М, маса сорбента ППУ М-40 (0,08 - 0,2) г, реекстрація 10мл (1-5)·10⁻²М ацетонового розчину тіоціанату амонію вибрані з умов, що забезпечують сорбцію і кількісну десорбцію слідових кількостей заліза з водних розчинів мінеральних кислот, що дозволяє досягти чутливості і точності визначення (табл. 1, приклади 1 - 21).

Замежове зниження концентрації мінеральної

кислоти до 0,5М призводить до неповної сорбції тіоціанату заліза внаслідок недостатньої протонізації сорбента ППУ, що підвищує нижню межу визначуваного вмісту заліза до 0,5мкг (табл. 1, приклад 22). Збільшення концентрації мінеральної кислоти вище параметру, що заявляється, призводить до підвищення нижньої межі визначуваного вмісту заліза до 1мкг при концентрації мінеральної кислоти рівній 1,3М (табл. 1, приклад 23) за рахунок утворення газуватого диородану в середовищі азотної кислоти.

На чутливість способу важливий вплив виявляє концентрація тіоціанату амонію. Замежове зниження концентрації тіоціанату амонію до 0,1М призводить до неповної сорбції тіоціанату заліза внаслідок невеликого його утворення, що підвищує нижню межу визначуваного вмісту заліза до 0,8мкг (табл. 1, приклад 24). Збільшення концентрації тіоціанату амонію вище заявлюваного параметру призводить до підвищення нижньої межі визначуваного вмісту заліза до 0,5мкг при концентрації тіоціанату амонію рівній 0,3М (табл. 1, приклад 25), ймовірно за рахунок часткового перетворення надлишкового тіоціанату амонію в сульфоціанат.

Замежове зменшення маси сорбенту ППУ, при збереженні всіх інших параметрів способу в заявлених інтервалах, супроводжується підвищенням нижньої межі визначуваного вмісту заліза до 0,5мкг при масі ППУ 0,05г (табл. 1, приклад 26) за рахунок неповної сорбції тіоціанату заліза. Замежове збільшення маси ППУ призводить до підвищення нижньої межі визначуваного вмісту заліза внаслідок неповної десорбції тіоціанату заліза. Це призводить до підвищення нижньої межі визначува-

ного вмісту заліза до 0,6мкг при масі ППУ 0,25г (табл. 1, приклад 27).

При замезовому зниженні вмісту тіоціанату амонію в ацетоні і збереженні інших параметрів в заявлюваному інтервалі не досягається висока чутливість визначення заліза внаслідок неповної десорбції заліза у вигляді тіоціанату за рахунок конкуруючої дії аніонів мінеральних кислот, зокрема, хлорид-іонів. Наприклад, при концентрації тіоціанату амонію в ацетоні рівній $0,5 \cdot 10^{-2}$ М, нижня межа визначуваного вмісту заліза підвищується до 2мкг (табл. 1, приклад 28). Замежове підвищення концентрації тіоціанату амонію в ацетоні призводить до його додаткових витрат, що нерационально.

Переваги запропонованого способу визначення заліза порівняно з прототипом [2] відображені в табл. 2, де представлені результати визначення заліза при числі паралельних дослідів, рівному 5 та довірчій ймовірності 0,95. Визначення заліза проводили за методикою, описаній у прикладі конкретного визначення.

Порівняно з прототипом [2] пропонується спосіб дозволяє знизити нижню межу визначуваного вмісту заліза з 2мкг до 0,3мкг в наважці кислоти та підвищити точність з 20 - 10% до 8 - 6%.

Достоїнством пропонованого способу є відсутність стадії попередньої пробопідготовки наважки мінеральної кислоти, незначна трудоемність, низька ціна та доступність сорбента, а також можливість його багаторазового використання після промивання в розчині мінеральної кислоти і ацетоні.

Таблиця 1*

Приклад	Скислоти, М	C _{NH4SCN} , М	Маса ППУ, г	C _{NH4SCN} , в ацетоні М·10 ⁻²	Нижня межа визначуваного вмісту Fe, мкг
1	0,7	0,20	0,10	4	0,3
2	0,9	0,20	0,10	4	0,3
3	1,1	0,20	0,10	4	0,3
4	1,2	0,20	0,10	4	0,3
5	1,0	0,15	0,10	4	0,3
6	1,0	0,19	0,10	4	0,3
7	1,0	0,23	0,10	4	0,3
8	1,0	0,25	0,10	4	0,3
9	1,0	0,20	0,08	4	0,3
10	1,0	0,20	0,12	4	0,3
11	1,0	0,20	0,16	4	0,3
12	1,0	0,20	0,20	4	0,3
13	1,0	0,20	0,10	1	0,3
14	1,0	0,20	0,10	3	0,3
15	1,0	0,20	0,10	5	0,3
16	0,7	0,15	0,08	1	0,3
17	1,2	0,25	0,20	5	0,3
18	0,7	0,25	0,08	1	0,3
19	1,2	0,15	0,20	5	0,3
20	0,7	0,25	0,20	5	0,3
21	1,2	0,15	0,08	1	0,3
22	0,5	0,20	0,10	4	0,5
23	1,3	0,20	0,10	4	1,0
24	1,0	0,10	0,10	4	0,8
25	1,0	0,30	0,10	4	0,5

7

28912

8

26	1,0	0,20	0,05	4	0,5
27	1,0	0,20	0,25	4	0,6
28	1,0	0,20	0,10	0,5	2,0

Примітка. * Відносна похибка визначення нижньої межі визначуваного вмісту заліза не перевищує 8%.

Таблиця 2*

Приклад	Введено Fe, мкг	Пропонований спосіб		Відомий спосіб	
		Знайдено Fe., мкг	Відносна похибка, %	Знайдено Fe., мкг	Відносна похибка, %
1	0,3	0,28 ± 0,04	8	Не визнач.	-
2	1,0	0,92 ± 0,05	8	-	-
3	2,5	2,60 ± 0,09	6	2,4	20
4	5,0	5,30 ± 0,18	6	7,2	20
5	10,0	10,40 ± 0,40	6	9,0	10
6	20,0	20,80 ± 1,20	6	22,0	10

Примітка. * Умови: об'єм водної фази 25мл, концентрація мінеральної кислоти 1,0М, концентрація тіоціанату амонію 0,2М, маса ППУ 0,1г. Реекстракція 10мл 4·10⁻²М ацетонового розчину тіоціанату амонію при числі паралельних дослідів рівному 5 та довірчій ймовірності 0,95.

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сім'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71