

УДК 543.432:546.72

В. В. Сухан, В. И. Симоненко

ОБЗОР МЕТОДОВ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ЖЕЛЕЗА В МЕДНЫХ СПЛАВАХ

Систематизированы литературные прописи фотометрического определения железа в медных сплавах, включая методы с использованием операций разделения осаждением, хроматографией, экстракцией, применением маскирующих реагентов, а также способы определения железа на фоне всех компонентов сплавов. Методы анализа критически оценены с точки зрения перспективности их использования в аналитической практике.

Железо (0.0005—10 %) содержится практически во всех марках медных сплавов: латунях (безоловянных и оловянных), бронзах (безоловянных, оловянных и жаропрочных), медно-никелевых, медно-марганцевых сплавах и пр. В связи с большим разнообразием и значением этих сплавов для машиностроения, металлургии, химической и других отраслей промышленности аналитическое определение в них содержания железа имеет немаловажное значение. В практике анализа для определения железа (до 5 %) наиболее широко применяются фотометрические методы, имеющие такие преимущества, как высокая чувствительность, точность определения, использование дешевой аппаратуры и др.

Число публикаций по методам определения железа велико, однако отсутствие монографий и обзоров по аналитической химии этого элемента и, в частности, по его определению в сплавах на основе меди, не способствует внедрению перспективных разработок в аналитическую практику. Много полезной информации можно найти в монографии [1] или обзоре [2], но эти работы малодоступны и устаревают.

Для фотометрического определения железа практические руководства [4, 5] и ГОСТы [6—12] рекомендуют устаревшие, характеризующиеся многими недостатками фотометрические методы с роданидом, 1,10-фенантролином (2,2'-дипиридилем) или 5-сульфосалициловой кислотой. Эти методы предусматривают предварительное отделение железа от основы в виде гидроксида двукратным осаждением аммиаком.

В настоящей работе мы пытались систематизировать многочисленные методики фотометрического определения железа в сплавах на медной основе, критически оценить литературные прописи с точки зрения перспективности их дальнейшего практического использования.

При определении железа в медных сплавах в большинстве случаев основу сплава отделяют, так как Cu (II) и некоторые другие компоненты (Sn (IV), Pb (II) и др.) мешают определению, образуя окрашенные соединения со многими фотометрическими реагентами на железо [3].

Для систематизации многочисленных фотометрических прописей определения железа в сплавах на медной основе целесообразно банк методик разделить на три группы в зависимости от того, какие способы устранения мешающего влияния основы используются. В соответствии с этим в первой части работы будут рассмотрены методы, предусматривающие предварительное выделение железа или мешающих компонентов основы из водного раствора в твердую фазу. К ним относятся методы, включающие осаждение железа в виде $Fe(OH)_3$ на коллекторах, электровыделение Cu (а также Pb)

© В. В. Сухан, В. И. Симоненко, 1994

на платиновом катоде, выделение Си и некоторых других компонентов основы цементацией, осаждение Си тиоцианом, хроматографические разделения. Во второй части приведены методы, основанные на использовании экстракционных методов разделения железа и основы и определения железа. Эти методы включают выделение Fe в экстракт с последующей реэкстракцией и определением его в водном растворе, извлечение основы в неводную фазу и определение железа в водном растворе, совместную экстракцию Fe и основы с последующей реэкстракцией основы и определением железа в органической фазе, экстракционно-фотометрические определения железа без реэкстракции. В третьей части рассматриваются прописи, не требующие разделения Fe и основы, в частности, методы определения без использования маскирующих агентов, с фотометрическими реагентами, выполняющими одновременно и функции маскирующих агентов, с применением маскирующих реагентов. Завершается обзор краткими выводами о перспективности использования тех или иных методов определения железа в аналитической практике.

Методы определения железа, основанные на предварительном разделении Fe и основы переводением компонентов в твердую фазу. Одним из самых распространенных методов отделения железа от меди, мешающей его определению, является двукратное осаждение гидроксида железа (III) аммиаком в присутствии коллекторов — солей Al (III) [4—12], La (III) [6] или Mn (II) [13]. Анализ оловянных бронз [9] перед осаждением железа (III) предусматривает проведение еще двух операций — выделение олова (IV) в виде летучего тетрабромида и осаждение свинца в виде PbSO₄. Определение железа в некоторых видах медно-никелевых сплавов также предусматривает предварительное выделение олова и кремния в виде летучих SnBr₄, SiF₄ и вольфрама в виде малорастворимой H₂WO₄ [5, 11]. Отделение олова в виде малорастворимой метаоловянной кислоты признано неэффективным из-за соосаждения железа [4]. После отделения от основы железо обычно определяют фотометрированием комплексов с 1,10-фенантролином (2,2'-дипиридилем) [4, 5, 7—12, 14], сульфосалициловой кислотой [4—6, 8—10, 14], а также с роданидом без экстракции [5, 13], с экстракцией эфиром [4] или метилизобутилкетонем [5]. Следует отметить, что операция отделения железа (а для ряда сплавов — также олова и свинца) является трудоемкой стадией анализа, занимает много времени и уменьшает точность определения в связи с потерями и загрязнениями. Так, например, определение железа в медных сплавах, не содержащих олова и свинца, включающее лишь операцию отделения железа от меди аммиаком, занимает 3—3,5 ч [13]. Описан несколько упрощенный вариант отделения железа с продолжительностью этой операции 25—35 мин [14]. Однако для выполнения массовых анализов цитируемые методы [5—14] малоприменимы.

Если медные сплавы анализируют также и на содержание меди, то ее отделяют электролизом, при этом одновременно достигается хорошее отделение меди от железа. После электролитического отделения меди (а также Pb) определение железа уже не составляет трудностей. Обычно железо определяют с фенантролином или дипиридилем [15—18], сульфосалициловой кислотой [19], роданидом [20] или комплексом III в присутствии H₂O₂ [21]. Методы определения железа с предварительным отделением меди электролизом не являются громоздкими, однако для выполнения серийных определений они неудобны из-за длительности электролиза — около 1 ч. Кроме того, для выполнения анализа необходимы электролитическая аппаратура и дорогостоящие платиновые электроды.

Более простыми и удобными для ускоренных анализов являются методы определения железа с роданидом или сульфосалициловой кислотой после выделения меди цементацией на кадмии [2] или на цинке [22] из солянокислого раствора.

Для отделения меди предложено осаждать тиоцианат одновалентной меди CuSCN из гомогенного раствора и заканчивать определение железа с роданидом [13], сульфосалициловой кислотой [23] или экстракционно-фотометрически с батофенантролином [24]. Используя различные варианты отделения меди, время анализа удается сократить с 1—1,5 ч [13] до 15—20 мин [23].

Описаны методы отделения железа от основы медных сплавов хроматографически на сульфифеноловом аммониевом катионите [25], на анионите ДАУЭКС 1×8 [26], а также сорбцией на химически модифицированном силикагеле [27]. В практике анализа эти методы широкого распространения пока не нашли, по-видимому, из-за низкой экспрессности.

Методы определения железа, основанные на использовании экстракции. Методы определения железа после экстракционного отделения от основы медных сплавов часто используется в аналитической практике. По сравнению с методами разделения осаждением или с применением хроматографии они менее громоздки и продолжительны по времени, хотя во многих случаях связаны с использованием токсичных и огнеопасных растворителей.

Известный метод экстракционного выделения хлорида железа (III) диэтиловым эфиром или метилизобутилкетонем из 5,5—7 М раствора HCl с последующей реэкстракцией железа водой используют для фотометрического определения железа с фенантролином [12, 28] или аскорбиновой кислотой в ближней УФ-области [29].

В ряде случаев железо определяют с роданидом или сульфосалициловой кислотой в водном растворе после экстракционного отделения макрокомпонента (основы) в виде соединений меди (II) с каприловой кислотой [30], капроновой кислотой и пиридином [31], фосфорилированным тиобензамидом [32].

Иногда для разделений используют совместную экстракцию железа и основы с последующей селективной реэкстракцией основы. После этого железо определяют непосредственно в органической фазе [14, 33—35], либо после добавления в экстракт подходящего фотометрического реагента [36, 37].

Многие методики позволяют проводить прямое экстракционно-фотометрическое определение железа, минуя стадию реэкстракции железа или основы. Так, разработаны методы экстракционно-фотометрического определения железа в виде комплексов Fe (III) с антипирином и трихлоруксусной кислотой [38], дибензоилметаном и пиперидином [39], роданидом (а также ферроном) и трибутиламином [40, 41], трихлоруксусной кислотой [42], ацетилацетоном [43, 44], цианиновым красителем катионным фиолетовым [45], 2,7-дихлорхромотроповой кислотой и нитроном [46], 2-бром-4-ацетилгексен-1-он-5-ом [47], трихлоруксусной кислотой и метил-(2-оксопропил)-*N*-(*п*-фторфенил)азометином [48], *N*-бензоил-*N*-фенилгидроксиламином [49], а также комплексов Fe (II) с *N*-метил-2-(α -изонитрозо- α -циан)метилбензимидазолом и сафранином Т [50], дилиридилом и тетрафенилборатом [51], фенантролином и иодидом [52], фенантролином (а также батофенантролином) и цианидом [53]. Однако не все предложенные методики определения являются достаточно селективными, а некоторые из них требуют применения токсичных маскирующих веществ и органических растворителей или малодоступных фотометрических реагентов.

Методы фотометрического определения железа на фоне компонентов медных сплавов без их отделения. Часто фотометрическое определение железа в сплавах на основе меди рекомендуется проводить непосредственно на фоне основы, минуя стадии разделения. Такие методы наиболее перспективны, поскольку применение их значительно упрощает и ускоряет анализ и в значительной степени позволяет избежать ошибок за счет потерь и загрязнений, с которыми связаны операции разделения.

Тем не менее лишь в редких случаях определение можно проводить на фоне всех компонентов сплавов без использования маскирующих реагентов. Как правило, такие методы позволяют анализировать только отдельные типы сплавов с низким содержанием легирующих компонентов (Sn, Pb, Ni, Mn и др.), требуют строгого соблюдения кислотности раствора и учета светопоглощения основы. Непосредственно в растворе анализируемого образца железо можно определять с ацетилацетоном [54], диантипирилметаном [55, 56], бисацетилацетонэтилендиамином [57, 58], нитрозо-Р-солью [59], диметилглиоксимом [60], сульфосалициловой кислотой [61], фенолфлуороном в присутствии цетилпиридиния [62]. Описан также метод спектрофотометрического УФ-определения в сернокислом растворе [63].

Если фотометрический реагент на железо является одновременно и маскирующим лигандом для связывания мешающих компонентов сплава, то селективность определения повышается. Так, рекомендованы методики избирательного фотометрического определения железа в виде разнолигандных комплексов с комплексоном III и пероксидом водорода [64, 65] или комплексоном III и сульфит-ионом [66]. Однако определение железа с этими реагентами характеризуется малой чувствительностью.

Наиболее селективны методы определения с использованием маскирующих реагентов: тиосульфата, тиомочевины, тиогликолевой кислоты, цианида, комплексона III и др. При этом железо определяют с сульфосалициловой кислотой [14, 67—69], фенантролином [52, 70], тайроном [33, 71], пирокатехином [72, 73], глицинкрезоловым красным [74, 75] и другими фотометрическими реагентами [14]. С учетом этих публикаций представляются неубедительными высказывания авторов некоторых работ [18, 27, 50] о том, что определение железа в медных сплавах с фенантролином или сульфосалициловой кислотой требует обязательного отделения железа.

Таким образом, фотометрическому определению железа в медных сплавах посвящено достаточно большое число разработок. Как известно [76], перспективность того или иного аналитического метода оценивается совокупностью следующих основных критериев: экспрессностью, простотой, чувствительностью, точностью* и специфичностью. Этим критериям отвечают многие методики, цитированные в третьей части обзора. Однако не все из них приемлемы для выполнения массовых анализов, поскольку имеют те или иные недостатки. Они заключаются в использовании высокотоксичных маскирующих веществ [52, 67, 71] или малодоступных фотометрических реагентов [48, 57], дорогостоящих приборов [49, 63], в необходимости проводить определение при строго фиксированном pH [54, 57, 61, 66, 74] или не являются универсальными [55, 59, 60, 62, 70]. Для практического использования наиболее подходящими, по нашему мнению, могут оказаться методики определения железа с сульфосалициловой кислотой [68, 69], тайроном [33], пирокатехином [72] и комплексоном III в присутствии H_2O_2 [64, 65], позволяющие анализировать разнообразные медные сплавы с содержанием железа от 0.01 до 5%. Эти методы экспрессны, весьма просты по выполнению, универсальны, удобны для проведения текущих и серийных анализов.

В качестве примера приведем описание прописи определения железа в медных сплавах с сульфосалициловой кислотой [69]. 1 г образца латуни или бронзы обрабатывают 10 мл HCl (7:3) с добавлением 3—5 мл 30 %-й H_2O_2 , кипятят для разложения пероксида, охлаждают и разбавляют водой до 100 мл. К 10 мл полученного раствора прибавляют 10 мл 10 %-го раствора сульфосалициловой кислоты, 20 мл 50 %-го раствора ацетата аммония, 15 мл 15 %-го раствора тиосульфата натрия, разбавля-

* Сравнительное сопоставление точности (надежности) аналитических методик только на основании литературных данных затруднительно; для такой оценки необходимы экспериментальные исследования.

ют водой до 100 мл и измеряют светопоглощение раствора на фотоэлектроколориметре при 430 нм. Время определения после разложения образца - 5 мин.

Экстракционно-фотометрические методы, разумеется, менее экспрессны. Тем не менее использование экстракции оправдано в тех случаях, когда некоторое увеличение продолжительности анализа компенсируется большей чувствительностью или селективностью определения. В этом отношении заслуживают внимания методы, основанные на фотометрировании хлороформных экстрактов комплексов железа (II) с дипиридилем и капроновой кислотой [34], с фенантролином и иодидом [52], а также метод с предварительной экстракцией Fe (III) метилизобутилкетонем из солянокислого раствора [12, 28]. Эти методы позволяют определять 0.0001—0.02 % Fe в электролитной меди, оловянных бронзах, медно-никелевых сплавах. Высокой универсальностью характеризуется экстракционно-фотометрический метод с ацетилацетоном [14, 33], позволяющий определить не менее 0.01 % Fe практически во всех медных сплавах. Для определения микросодержаний железа (0.0001—0.01 %) перспективными могут оказаться также простые и достаточно быстрые методы с отделением основы цементацией на кадмии [2], цинке [22] или с отделением меди в виде $CuSCN$, как это рекомендовано в работе [23].

Более детальные характеристики многих методов, цитируемых выше, представлены в таблице.

Фотометрические методы определения железа в медных сплавах

№ пп	Фотометрический реагент	Анализируемый объект	Fe, %	Способ устранения влияния основы	Условия и особенности определения	Литература
Методы, включающие предварительное разделение Fe и основы переводением компонентов в твердую фазу						
1	1,10-Фенантролин; 2,2-дипиридил (phen; dip)	Бронзы безоловянные, оловянные и жаропрочные, медно-цинковые и медно-никелевые сплавы	0.0025-1	Осаждение гидроксида Fe(III) аммиаком. Предварительно Si и Sn удаляют в виде летучих SiF_4 и $SnBr_4$, Pb отделяют в виде $PbSO_4$ или электролизом (совместно с Cu), W — как H_2WO_4	Для $Fe(phen)_3^{2+}$ и $Fe(dip)_3^{2+}$ $\epsilon_{32} = 1.1 \cdot 10^4$ и $\epsilon_{522} = 8.7 \cdot 10^3$ соответственно; pH 2—9 (pH _{опт} 5)	[4, 5, 7—12, 14]
		Бронзы марок БрАЖ, БрАЖЦ, БрАЖМц	0.05—6	Cu и Pb выделяют электролизом на Pt-катоде, Sn удаляют в виде летучего $SnBr_4$		[15—18]
		Бронзы		Мешающие элементы отделяют на аноде ДАУЭКС 1Х8		[26]
2	5-Сульфосалициловая кислота (HR)	Медь; медно-никелевые сплавы; бронзы безоловянные, оловянные и жаропрочные	0.0005-1	Осаждение гидроксида Fe(III) аммиаком. Предварительно Si и Sn удаляют в виде летучих SiF_4 и $SnBr_4$, а Pb отделяют в виде $PbSO_4$ или электролизом (вместе с Cu)	$Fe(III):R = 1:3$; pH 8—11; $\epsilon_{425} = 5.8 \cdot 10^3$	[4—6, 8—10, 14]
		Медь, медные сплавы, не содержащие Sn	0.001—0.2	Cu выделяют электролизом на Pt-катоде		[19]
		Бронзы и латуни		Цементация Cu на цинке		[22]
		Медные сплавы	0.06—3.5	Медь отделяют в виде нерастворимого тиоцианата $Cu(I)$		[23]

№ пп	Фотометрический реагент	Анализируемый объект	Fe, %	Способ устранения влияния основы	Условия и особенности определения	Литература
3	Роданид	Медные сплавы		Осаждение гидроксида Fe(III) аммиаком	Определение железа в виде $Fe(SCN)_4^-$, экстрагирующегося метилэтилкетаном при pH 4; $\epsilon_{495} = 2.4 \cdot 10^4$	[5]
		Медь и медные сплавы	0.0002–0.002		Для $Fe(SCN)_6^{3-}$ $\epsilon_{495} = 8.5 \cdot 10^3$ при pH 4	[5, 13]
		Черновая и рафинированная медь	0.001–0.004	Cu отделяют электролизом на Pt-катоде		[20]
		Электролитная медь		Cu выделяют цементацией на кадмии		[2]
		Медь 0	0.0002–0.002	Медь осаждают в виде тиоцианата Cu(I)		[13]
		Бронза		Fe(III) поглощают аммониевым сульфопеноловым катионом		[25]
4	4,7-Дифенил-1,10-фенантролин (БФ)	Высокочистая медь		Медь осаждают в виде $Cu(SCN)_2$ из гомогенного раствора	Экстракционно-фотометрический метод в виде $Fe(BF)_3(SCN)_2$, экстрагирующийся $CHCl_3$ при pH 4–6	[24]
5	Комплексон III + H_2O_2	Алюминиевые бронзы		Медь отделяют электролизом на Pt катоде	См. п. 26	[21]
6	7-О-Триэтилсульфо-8-оксидо-5-сульфо-1,2,4-триазол (ТАОХ)	Бронзы и латуни	0.02–0.1	Fe отделяют сорбцией на химически модифицированном силикагеле при pH 1.95–2.05	Для $Fe(III):TAOX \sim 1:2$ в водно-ацетонной (1:1) среде при pH 4.5–5.4 $\epsilon_{510} = 5.85 \cdot 10^4$	[27]
Экстракционные методы разделения и определения железа						
7	1,10-Фенантролин, 2,2'-дипиридил (рфед, дп)	Медь, медные и медно-никелевые сплавы	0.002–1	Экстрагируют железо в виде $HFeCl_4$ метилизобутилкетаном из 5.5–7 М раствора HCl с последующей рекстракцией Fe водой	См. п. 1	[12, 28]
		Бронзы и латуни	0.02–0.07	Экстрагируют Fe хлороформным раствором трихлоруксусной кислоты (ТХА) и антипирина при pH 1–2	Фотометрируют экстракт после добавления аскорбиновой кислоты и дп Для $Fe(dpp)_2A_2$ $\epsilon_{525} = 6.8 \cdot 10^3$	[36]
8	1,10-Фенантролин (рфед) + иодид	Электролитная медь	10^{-4}	Экстрагируют хлороформом комплекс Fe(II) с рфед и иодидом из аммиачного раствора (pH=10); Cu маскируют тиогликолевой кислотой	Для $Fe(phen)_2^{2+}$ в хлороформном экстракте $\epsilon_{520} = 1.15 \cdot 10^4$	[52]
9	1,10-Фенантролин, бифенол (рфед, БФ) + цинк	Металлическая медь	$10^{-3}–10^{-4}$	Экстрагируют хлороформом комплекс Fe(II) с рфед или БФ и цианидом; Cu маскируют избытком цианида	Фотометрируют экстракт комплекса $Fe(phen)_2(CN)_2$	[53]

№ пп	Фотометрический реагент	Анализируемый объект	Fe, %	Способ устранения влияния основы	Условия и особенности определения	Литература
10	2,2'-Дипиридил (dip) + тетрафенилборат (ТФБ)	Кремнистая медь		Экстрагируют комплекс Fe(II) с dip и ТФБ расплавленным нафталином при pH 2,8—7,6	Твердый экстракт растворяют в ацетонитриле и фотометрируют $Fe(dip)_2(TФБ)_2$; $\epsilon_{520} = 8,89 \cdot 10^3$	[51]
11	2,2'-Дипиридил (dip) + <i>n</i> -капроновая кислота (НА)	Электролитная медь М-1; латунь Л62; бронза БрОЦ	0,003—0,02	Экстрагируют хлороформом комплексы Fe(II) и Cu(II) с dip и НА при pH 6—7 с последующей резэкстракцией Cu(II) комплексом III при pH 6,1—6,3	Фотометрируют экстракт комплекса $Fe(dip)_2A_2$; $\epsilon_{520} = 1,41 \cdot 10^4$	[34]
12	2,2'-Дипиридил(dip) + бензойная кислота (НА)	Латуни и бронзы	0,8—2,7	Экстрагируют хлороформом комплексы Fe(III) и Cu(III) с dip и НА при pH 5—6 с последующей резэкстракцией Cu(II) комплексом III	—	[35]
13	Роданид	Латунь		Отделяют Cu(II) экстракцией хлороформным раствором <i>n</i> -капроновой кислоты из тартратного раствора при pH 6,5—7,2	Fe(III) определяют в водной фазе с роданидом или экстрагируют роданидный комплекс изовалловым спиртом, см п. 3	[30]
		Медь электролитная и латунь	0,002—0,8	Отделяют Cu(II) экстракцией хлороформным раствором <i>n</i> -капроновой кислоты, содержащим пиридин, из тартратного раствора при pH 8—8,5		[31]
		Медно-никелевые сплавы МН	0,0035—0,006	Экстрагируют Fe(III) толуольным раствором энантовой кислоты при pH 6—7, основу окисляют аминоуксусной кислотой; экстрагируют Fe(III), Cu(II) и Ni(II) толуольным раствором энантовой кислоты при pH 4—7,5 с последующей резэкстракцией Cu(II) и Ni(II) нитрилотриуксусной кислотой при pH 6—7	Железо фотометрируют с роданидом в толуольном экстракте; $\epsilon_{520} = 19 \cdot 10^4$	[37]
		Бронзы и латуни	0,02—0,07	Экстрагируют Fe(III) хлороформным раствором трихлоруксусной кислоты (НА), содержащим dip, при pH 1—2	Железо фотометрируют в органической фазе после добавления роданида в виде комплекса $Fe(dip)_2(SCN)_2A_2$; $\epsilon_{530} = 15 \cdot 10^4$	[36]
14	Роданид + трибутиламин (ТБА)	Латунь		Экстрагируют комплекс железа изоваллеатом	Фотометрируют экстракт комплекса $(TBA)_3Fe(SCN)_6$ при $\lambda = 485$ нм	[40, 41]
15	5-Сульфосалициловая кислота	Латунь ЛС, бронза БрАЖ	0,5—2,8	Отделяют Cu экстракцией CCl_4 в виде комплекса с фосфорилированным тибензацетом (ФТБ) состава $Cu(ФТБ)_2$ при pH 2	См. п. 2	[32]
16	Ацетилацетон (АА)	Латуни Л70, ЛЮ, ЛК; бронзы БрАЖН,	0,04—4	Экстрагируют $CHCl_3$ комплексы Fe(III) и Cu(II) с АА при pH 1,5—2,5 с последу-	Фотометрируют экстракт комплекса $Fe(AA)_3$	[14]

№ пп	Фотометрический реагент	Анализируемый объект	Fe, %	Способ устранения влияния основы	Условия и особенности определения	Литература
		БрАМц; медно-никелевые сплавы МН, МНЖ		щелк резкстракцией Си(II) тиомочевинной	$\epsilon_{440} = 3.4 \cdot 10^3$	
		Оловянные бронзы БрОФ, БрОЦ, БрОЦС	0.01–0.6	—*— Sn(IV) и Pb(II) маскируют цитратом		[33]
		Алюминиевые бронзы БрА	0.2–2	—*— Вместо тиомочевинны для маскирования Си(II) используют 14-членные тетраазалакродриклы		[43]
		Медно-никелевые сплавы МН; бронзы БрОФ	0.004–0.009	Экстрагируют Fe(III) смесью толуола с ацетилацетоном (1:1) при pH 9.6–10.2; сопутствующие элементы маскируют смесью цитрата и комплексона III		[44]
17	Дибензилметан (ДБМ) + глицеролин (г/ру)	Медные сплавы М40, МН	0.18–0.8	Экстрагируют бензолом комплекс Fe(III) с ДБМ и г/ру при pH 1	Фотометрируют экстракт Fe(ДБМ) ₂ (г/ру) ₂ $\epsilon_{480} = 3.9 \cdot 10^3$	[39]
18	Трихлоруксусная кислота (НА)	Бронза БрАЖ; латуни ЛА и ЛАМш	0.1–0.85	Экстрагируют комплекс Fe(II) с НА смесью метилбутилкетона (МБК) с бензолом (2:1)	Фотометрируют экстракт комплекса FeA ₂ ·m МБК при pH 2.8–3.2; $\epsilon_{460} = 2.4 \cdot 10^3$	[42]
19	Трихлоруксусная кислота (НА) + антигирин (Апб)	Бронзы БрАЖМц, БрЖКМц	0.06–2.9	Экстрагируют хлороформом комплекс Fe(III) с НА и Апт при pH 125–150	Фотометрируют экстракт комплекса Fe(Апб) ₂ ·3s $\epsilon_{445} = 4.5 \cdot 10^3$	[38]
20	Трихлоруксусная кислота (НА) + метил-2-оксопропил)-N-(л-фторфенил)-азометин (R)	Безоловянные бронзы и латуни	2.3–3.2	Экстрагируют комплекс Fe(III) с НА и R раствором трибутилфосфата в CCl ₄ при pH 3	Фотометрируют экстракт соединения с соотношением Fe:R:A = 1:3:3; $\epsilon_{440} = 1.85 \cdot 10^3$	[48]
21	Цианиноый краситель катионный фиолетовый (КФ)	Оловянные бронзы БрОЦ и БрОЦСН		Экстрагируют толуолом комплекс Fe(III) с КФ из 6–8.5 М раствора HCl	Фотометрируют экстракт комплекса Fe:КФ:Cl = 1:1:3; $\epsilon_{528} = 12 \cdot 10^5$	[45]
22	N-Метил-2-(α -изонитрозо- α -циан)-метилбензидразол + савфранин Т	Латуни Л63, Л68 и Л96	>0.05 (в отсутствие савфранина Т); <0.05 в его присутствии)	Экстрагируют комплекс Fe(II) смесью бензола (толуола) с изоамиловым спиртом (3:1); Си маскируют тиомочевинной	Фотометрируют экстракт при pH _{opt} 9.4; $\lambda_{\text{эф}} = 540$ нм	[50]
23	N-Бензил-N-фенилгидроксиламин (БФГА)	Латуни и бронзы	0.25–1.45	Экстрагируют хлороформом комплексы Си(II) и Fe(III) с БФГА при pH 5	Фотометрируют экстракт комплексов Си(БФГА) ₂ и Fe(БФГА) ₃ при различных длинах волн в интервале 400–470 нм	[49]

№ пп	Фотометрический реагент	Анализируемый объект	Fe, %	Способ устранения влияния основы	Условия и особенности определения	Литература
Методы, не требующие отделения Fe от основы						
24	1,10-Фенантролин	Электролитная медь	0.001	Маскируют Cu(II) тиогликолевой кислотой в аммиачном растворе (рН=10)	См. п. 1	[52]
		Безоловянные бронзы БрАЖ, БрАЖН, БрАЖМц	1.8—4.1	Маскируют Cu(II) тиомочевинной при рН 3—4		[70]
25	5-Сульфосалициловая кислота (НА)	Усийская бронза	3.5	Определяют на фоне всех компонентов	Фотометрируют комплекс FeA при фиксированном рН 1.2	[61]
		Медные сплавы		Маскируют Cu(II) цианидом	Для комплекса Fe(III): A=1:1 при рН 2—3 $\epsilon_{490} = 2.6 \cdot 10^3$	[67]
		Бронзы и латуни	0.01	Маскируют Cu(II) тиосульфатом, а Sn(IV) — избытком НА при рН 5—5.5	См. п. 2	[14, 68, 69]
26	Комплексон III (К) + H ₂ O ₂	Металлическая медь, медные сплавы		Маскируют соответствующие компоненты смесью цитрата с избытком К в аммиачном растворе (рН 10.5—11)	Фотометрируют соединение с соотношением компонентов Fe(III): K: : H ₂ O ₂ = 1:1:1; $\epsilon_{500} = 1 \cdot 10^3$	[64, 65]
27	Комплексон III (К) + +сульфит	Бронзы и латуни	0.2—4.3	Маскируют сопутствующие компоненты смесью тиосульфата с К при рН 6	Для комплекса Fe(III): K: SO ₃ = = 1:1:2; $\epsilon_{410} = 8.4 \cdot 10^2$	[66]
28	Ацетилацетон (АА)	Латуни	0.05	Маскируют Cu(II) тиосульфатом при рН=6	Фотометрируют Fe(AA) ₃ при $\lambda = 440$ нм	[14]
		Бронзы и латуни	0.1—0.8	Определяют Fe на фоне всех компонентов при рН 1		[54]
29	Бисацетилацетонэтилендиамин	Бронзы БрАЖНМц	3—5	Определяют Fe на фоне всех компонентов при рН 1	Фотометрируют комплекс Fe(III) с реагентом при $\lambda = 440$ нм	[57, 58]
30	Диантипирилметан (ДАМ)	Безоловянные бронзы БрАЖ, БрАЖМц, БрАЖН	1.8—4.1	Определяют Fe на фоне всех компонентов при рН 2.2—2.5	Фотометрируют комплекс Fe(III) с ДАМ при $\lambda = 450$ нм	[55, 56]
31	Пирокатехин (ПКХ)	Латуни ЛО, ЛАЖ; бронзы БрА, БрОНФ, БрОЦС; медно-никелевые сплавы МН, МНМц	0.1—1.3	Маскируют сопутствующие компоненты смесью цитрата и комплексона III при рН 9—11	Фотометрируют комплекс Fe(III) с ПКХ при $\lambda = 536$ нм	[72, 73]
32	Пирокатехин-3,5-дисульфокис-	Оловянные бронзы БрОФ, БрОЦ	0.02—0.4	Маскируют Cu(II) тиосульфатом, а Pb(II) и Sn(IV) — цитратом	Для комплекса Fe(III): A = = 1:3 при рН 5.3	[33]

№ пп	Фотометрический реагент	Анализируемый объект	Fe, %	Способ устранения влияния основы	Условия и особенности определения	Литература
32	дом байрон, НА)	БРОЦС		при pH 9—11	$\epsilon_{480} = 6.4 \cdot 10^3$	[33]
		Латунь	0.05—0.6	Маскируют Cu(II) цианидом при pH 9.5		[71]
33	Глиадекрозоловый красный (ГКЮ)	Бронзы и латуни	0.08—0.7	Маскируют Cu(II) тиомочевой в водно-уксуснокислом растворе	Для комплекса Fe(III) с ГКК при pH 1.7—2.2 $\epsilon_{515} = 2.5 \cdot 10^4$	[74, 75]
34	Фенилфлуорон (ФФ) + цетиловый хлоридный (ЦП)	Латунь		Определяют Fe на фоне всех компонентов при pH 2.5—6	Фотометрируют комплекс Fe(III): ФФ:ЦП=1.2:2 в водно-уксусновой (2.5:1) среде в присутствии желатина; $\epsilon_{430} = 6.6 \cdot 10^4$	[62]
35	Диметилглиоксим (H ₂ Dm)	Латуни и бронзы		Определяют Fe на фоне всех компонентов	Фотометрируют комплекс Fe(III)-Sn(II)-H ₂ Dm в кислой среде; бесстружковый метод	[60]
36	Нитрозо-Р-соль (R)	Медные сплавы	0.04	Определяют Fe на фоне всех компонентов при pH 5—7	Для комплекса Fe(III) с R $\epsilon_{720} = 2.3 \cdot 10^4$	[59]
37	Другие реагенты (гидроксилацетат, галловая и хромотроповая кислота)	Латуни, медно-никелевые сплавы	0.03—0.07	Маскируют Cu(II) тиосульфатом при pH -6	Для комплексов Fe(III) с реагентами $\epsilon_{\lambda_{max}} = (3—6) \cdot 10^3$	[14]

РЕЗЮМЕ. Систематизовано літературні прописи фотометричного визначення заліза в мідних сплавах з використанням операції відділення за допомогою осадження, хроматографії або екстракції, а також методи, що дають змогу проводити визначення заліза на фоні всіх компонентів сплаву. Подано критичну оцінку методів аналізу щодо перспектив їх застосування в аналітичній практиці.

SYMMARY. Methods of photometric determination of iron in copper alloys have grouped such as demand (or not) precipitation, chromatographic or solvent extraction separation as well as those of using masking agents. A review has also a critical interpretation of methods cited as to its perspectivity for analytical practice.

1. *Dozin Ch. M.* Modern methods of analysis of copper and its alloys. Transl. 2-nd ed. -New York: Elsevier Publ. Co., 1963.
2. *Dozin Ch. M.* // Metall. -1962. -16, № 11. -Р. 1114-1119.
3. *Мустафин И. С., Лисенко Н. Ф., Сухова Л. К., Еременко С. Н.* Ассортимент реактивов на железо / Под ред. В. И. Титова -М: НИИТЭХим, 1972.
4. *Степин В. В., Силасев Е. В., Курбатова В. И. и др.* Анализ цветных металлов и сплавов. -М: Металлургия, 1974.
5. *Немодрук А. А., Егизарова Н. В., Боганова А. Н., Клейменова О. К.* Фотометрические методы анализа в цветной металлургии. -М: Металлургия, 1981.
6. *ГОСТ СССР 13938.4-78.* Медь. Методы определения железа.
7. *ГОСТ СССР 1652.3-77.* Сплавы медно-цинковые. Методы определения железа.
8. *ГОСТ СССР 15027.3-77.* Бронзы безоловянные. Методы определения железа.
9. *ГОСТ СССР 19537-79.* Бронзы оловянные. Методы определения железа.
10. *ГОСТ СССР 23859.5-79.* Бронзы жаропрочные. Методы определения железа.

11. ГОСТ СССР 6689.5-80. Сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения железа.
12. ГОСТ СССР 6689.5-75. Сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения содержания железа.
13. Жаровский Ф. Г. // Укр. хим. журн. -1953. -19, № 5. -С. 548-551.
14. Пятницкий И. В., Симоненко В. И., Ковальчук Л. И. // Завод. лаб. -1982. -48, № 3. -С. 8-11.
15. Мухина З. С., Никитина Е. И., Буданова Л. М. и др. Методы анализа металлов и сплавов. -М.: Оборонгиз, 1959.
16. Goodman W. // Anal. chem. -1947. -19. -P. 141-142.
17. Kuhn M. // Chim. analyt. -1958. -40, № 1. -P. 11-19; № 2. -P. 50-54.
18. Hattori T., Kuroha T. // Jap. analyst. -1962. -11, № 7. -P. 727-730; С.А. -1962. -57, № 8. -9201e.
19. Никитина Е. И. Ускоренные полумикрохимические методы анализа металлов и сплавов. -М.: Госхимиздат, 1956.
20. Varabas S., Cooper W. C. // Metallurgia. -1957. -56, № 334. -P. 101-103.
21. Freearde M., Allen B. // Analyst. -1960. -85, № 1015. -P. 731-735.
22. Фогельсон Е. И., Калмыкова Н. В. // Завод. лаб. -1946. -12, № 11-12. -С. 973-974.
23. Hoffman M. // Chem. anal. (Polska). -1964. -9, № 3. -P. 495-500.
24. Hair R. P., Newman E. J. // Analyst. -1964. -89, № 1054. -P. 42-48.
25. Ленская В. И., Пенькова Л. И. // Уч. зап. Саратов. ун-та. -1954. -34. С. 185-188.
26. Grabiec Z., Eskinia I., Bokic L. // Hem. ind. -1981. -35, № 2. -P. 54-58.
27. Рудометкина Т. Ф., Иванов В. М., Кудрявцев Г. В., Лисичкин Г. В. // Журн. аналит. химии. -1982. -37, № 12. -С. 2207-2211.
28. Анализ металлов / Под ред. Вандельбурга. -К.: М.: Metallurgia, 1984.
29. Столяров К. П., Гербач Р. // Вестн. Ленингр. ун-та. -1963. -№ 10. -С. 116-122.
30. Сухан В. В., Сквжкова С. Ф. // Завод. лаб. -1970. -36, № 9. -С. 1029-1031.
31. Пятницкий И. В., Борjak А. К., Михельсон П. Б. // Журн. аналит. химии. -1975. -30, № 5. -С. 900-905.
32. Торопова В. Ф., Лазарева Г. А., Батыршина Ф. М., Зилкин Б. Г. // Журн. аналит. химии. -1982. -37, № 10. -С. 1739-1743.
33. Пятницкий И. В., Симоненко В. И., Крониковский О. И., Яковенко О. В. // Завод. лаб. -1983. -49, № 1. -С. 13-15.
34. Пятницкий И. В., Сухан В. В., Грещенко Е. Н. // Журн. аналит. химии. -1970. -25, № 10. -С. 1949-1953.
35. Пятницкий И. В., Слободенюк Т. А. // Укр. хим. журн. -1974. -40, № 12. -С. 1333-1335.
36. Сухан В. В., Горлян В. Ф., Ищенко В. Б., Савва В. Г. // Там же. -1987. -53, № 10. -С. 1069-1071.
37. Сухан В. В., Ищенко В. Б., Пилипюк Я. С., Симоненко В. И. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -1989. -32, № 1. -С. 46-50.
38. Пятницкий И. В., Сухан В. В., Ищенко В. Б., Франковский В. А. // Укр. хим. журн. -1979. -45, № 3. -С. 246-250.
39. Алексеевский В. А. // Журн. аналит. химии. -1988. -43, № 3. -С. 472-475.
40. Ziegler M., Glemser O., Petri N. // Angew. chem. -1957. -69, № 5. -P. 174-177.
41. Ziegler M., Glemser O., Petri N. // Z. anal. chem. -1957. -154, № 2. -P. 81-98.
42. Уварова К. А., Годыня Н. Ф. // Журн. аналит. химии. -1985. -40, № 9. -С. 1656-1659.
43. Пятницкий И. В., Назаренко А. Ю., Сичкарь Н. Е. // Там же. -1985. -40, № 8. -С. 1423-1426.
44. А. с. 1605194 СССР, Способ определения железа в сплавах / В. В. Сухан, В. И. Симоненко, В. Б. Ищенко. -Опубл. 7.11.90.
45. Балог И. С., Базель Я. Р., Воронич О. Г. и др. // Завод. лаб. -1988. -54, № 11. -С. 32-34.
46. Костыркина Т. Д., Бабенко А. С. Экстракционно-фотометрический метод определения железа в сплавах на никелевой и медной основах. -Харьков, 1982. -4 с. -Деп. в УкрНИИНТИ 17.03.1982, № 3407.
47. Гамбаров Д. Г., Бабаяев А. К., Абдулаев Р. А. Научные аспекты интенсификации производства. -Баку, 1987. -С. 60-65.
48. Чырыгов Ф. М., Гамбаров Д. Г., Гасанов И. Я. и др. // Журн. аналит. химии. -1992. -47, № 7. -С. 1241-1245.
49. Перьков И. Г., Ванни Нгуен // Журн. аналит. химии. -1970. -26, № 1. -С. 59-63.
50. Багдасаров К. Н., Черновьянц М. С., Черношванова Т. М. и др. // Завод. лаб. -1978. -44, № 4. -С. 387-390.
51. Sarake M., Nagahiro T., Puri V. K. // Analyst. -1984. -109, № 1. -P. 31-34.
52. Vydra F., Pribil R. // Z. anal. chem. -1962. -186, № 2. -P. 295-300.
53. Diehl H., Vuchanap E. B. // Talanta. -1958. -1, № 1-2. -P. 76-79.
54. Уварова К. А., Ортовская Е. В., Годыня Н. Ф. // Завод. лаб. -1984. -50, № 4. -С. 17.

55. Поляк Л. Я. // Там же. -1961. -27, № 4. -С. 388-389.
56. А. с. 120677 СССР. Фотоколориметрический способ определения железа в безоловянных бронзах / Л. Я. Поляк. -Опубл. 19.06.59.
57. Гамбаров Д. Г., Бябьев А. К. // Завод лаб. -1983. -49, № 10. -С. 10-11.
58. А. с. 570820 СССР. Способ фотометрического определения железа / Д. Г. Гамбаров, А. К. Бабаев, С. Билатов. -Опубл. 30.07.77.
59. Dean J. A., Ledy J. H. // Anal. chem. -1953. -25, № 6. -Р. 947-949.
60. Калининченко И. И. // Журн. аналит. химии. -1953. -8, № 2. -С. 110-113.
61. Ма Ту-янь // Huaxue tongbao. -1962. -№ 7. -С. 432-436.
62. Татеев О. А., Абакарова И. Х. Физико-химические методы анализа и контроля производства. -Махачкала, 1981. -С. 3-6.
63. Харламов И. П., Яковлев П. Я., Борчева Т. А., Лыкова М. И. // Завод лаб. -1966. -32, № 5. -С. 512-514.
64. Ringbom A., Siitonen S., Saxen B. // Anal. chim. acta. -1957. -16, № 6. -Р. 541-545.
65. Cluley H. J., Newman E. J. // Analyst. -1963. -88, № 1042. -Р. 3-17.
66. Симоненко В. И., Нещипоренко Л. В., Шакурова С. В., Сухан В. В. // Вісн. Київ. ун-ту. Сер. хім.-біол. науки та науки про Землю. -1999. -№ 3. -С. 3-6.
67. Gregory A. W. // Proc. chem. soc. -1907. -23. -Р. 263-274; С. А. -1908. -2. -191.
68. Wiedmann H. // Metall. -1958. -12, № 11. -Р. 1005-1007.
69. Callewaert J. // Lab. et techn. -1964. -9, № 40. -Р. 340-342, 344-346, 349-350.
70. Поляк Л. Я. Спектральные и химические методы анализа материалов. -М.: Металлургия, 1964. -С. 160-164.
71. Lehty V. // Hutn. listy. -1960. -15, № 7. -Р. 554-555.
72. Пятницкий И. В., Симоненко В. И., Соловьева В. А. // Завод лаб. -1989. -55, № 5. -С. 10-11.
73. А. с. 1453325 СССР. Способ определения железа / И. В. Пятницкий, В. И. Симоненко. -Опубл. 23.01.89.
74. Пятницкий И. В., Коломиец Л. Л., Симоненко В. И., Барщевская В. С. // Завод лаб. -1989. -55, № 7. -С. 1-3.
75. А. с. 1401373 СССР. Способ определения железа (III) / И. В. Пятницкий, Л. Л. Коломиец, В. И. Симоненко, В. С. Барщевская. -Опубл. 7.06.88.
76. Апенюк С. Э. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. -1990. -35, № 3. -С. 395-400.

Київ. ун-т

Поступила 24.02.93

УДК 543.36.432.73

Н. В. Мельникова, Г. Х. Клибус, В. В. Сухан

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДАТА С НЕЙТРАЛЬНЫМ КРАСНЫМ

Спектрофотометрическим методом изучено образование ассоциата нейтрального красного с ионом I_3^- , который получается в умножающейся реакции между I_2 и I^- . Определены оптимальные условия образования и экстракции ассоциата изоамилацетатом. Установлено молярное соотношение компонентов в нем, равное 1:1. Разработана методика определения примесей иодата калия в препаратах иодида калия.

Нейтральный красный (НК) — кислотно-основный ($pK = 7.46$ в воде) и окислительно-восстановительный индикатор класса феназиновых красителей [1, 2]. Он использовался для фотометрического определения иодида в виде ионного ассоциата между катионом НК и иодидом I^- , который экстрагируется нитробензолом. Нами установлено, что НК образует также ассоциат с трииодид-ионом I_3^- , экстрагирующийся в кислой среде изоамилацетатом при отсутствии извлечения в органическую фазу иодида и органического реагента.

© Н. В. Мельникова, Г. Х. Клибус, В. В. Сухан, 1994