

УДК 543.4:54.412.2

## ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТИОЦИАНАТА ЖЕЛЕЗА(III)

В.М. Иванов, В.Н. Фигуровская, Чинь Тхи Туэт Май, Н.И. Ершова, Ю.А. Барбалат

(кафедра аналитической химии)

**Методами спектрофотометрии, цветометрии и спектроскопии диффузного отражения выбраны оптимальные условия комплексообразования железа(III) с тиоцианат-ионами. Изучены цветометрические характеристики комплекса в растворе и в форме сорбата на анионообменнике АВ-17. Разработана методика определения железа в хлориде алюминия методами фотометрии и спектроскопии диффузного отражения.**

Для определения малых количеств железа (<0,1 мг) наиболее часто используют фотометрические методы. Число реагентов, используемых в этих методах, постоянно растет, однако при высокой чувствительности ( $\epsilon > 5 \cdot 10^4$ ) они мало селективны, а отделение матрицы или микрокомпонента не только снижает экспрессность метода, но и вызывает дополнительные погрешности. При анализе конкретных объектов приходится выбирать компромиссный вариант, принимая во внимание как чувствительность методики, так и ее селективность. Желательно учитывать и экономические показатели методики: доступность и цену реагентов, простоту используемой аппаратуры, экспрессность определения.

Ранее были изучены цветометрические характеристики и спектры диффузного отражения растворов и сорбатов комплексов железа(III) с пирокатехин-3,5-дисульфокислотой [1], сульфосалициловой кислотой [2] и железа(II) с фенантролином [3]. Установлено, что молярные коэффициенты цветометрических функций на 1,5–2,0 порядка выше молярных коэффициентов поглощения, а сочетание сорбции с цветометрией позволяет еще больше повысить чувствительность за счет концентрирования на носителе с иммобилизованным реагентом.

Из неорганических реагентов для фотометрического определения железа наиболее часто применяют тиоцианат. Тиоцианат-ионы взаимодействуют со многими ионами, но внешний эффект наиболее значителен только при реакции с железом(III) (комплексы красного цвета) и с кобальтом(II) (комплексы синего цвета). Хотя комплексы с кобальтом ( $\lg \beta_1 = 1,72$ ;  $\lg \beta_4 = 0,3$ ) менее устойчивы по сравнению с комплексами железа(III) ( $\lg \beta_3 = 4,63$ ;  $\lg \beta_4 = 4,53$ ;  $\lg \beta_6 = 3,23$ ), есть приемы для повышения их устойчивости введением ацетона или экстракцией высшими спиртами. Однако этот прием используют редко. Тиоциа-

нат железа(III) как аналитическую форму используют для определения железа методом спектроскопии диффузного отражения после сорбции комплекса пенополиуретаном [4, 5] и в тест-методах [6]. Данные о цветометрических характеристиках тиоцианата железа(III) отсутствуют.

В данной работе тиоцианат-ионы выбраны в качестве реагента на железо(III), изучена сорбция комплекса анионообменником АВ-17 и получены цветометрические характеристики аналитической формы в растворах и в форме сорбата. Практическая цель работы – определение железа в соли алюминия без разделения и маскирования с использованием фотометрии и спектроскопии диффузного отражения после сорбции.

### Экспериментальная часть

**Растворы и реагенты.** Исходные растворы железа (10–100 мкг/мл) и алюминия (1 мг/мл) приготовлены из государственных стандартных образцов ГСО 7766-2000 (Fe) и ГСО 7758-2000(Al) соответствующим разбавлением. Растворы KSCN (5 и 10%),  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (0,5–1,0 М),  $\text{NH}_3$  (0,1 М), HCl (0,1 М) готовили из препаратов квалификации “ч.д.а.”.

**Аппаратура.** Оптическую плотность измеряли на фотоколориметре КФК-2 (490 нм,  $l = 1$  см), коэффициенты диффузного отражения (470 нм) и цветометрические функции – на фотоэлектроколориметре “Спектротон” (Чирчикское ОКБА) в кювете 0,5 см (растворы) и в специальной фторопластовой кювете (сорбаты). Кислотность растворов контролировали стеклянным электродом на универсальном иономере ЭВ-74.

**Методика.** В мерные колбы емкостью 25 мл вводили растворы железа и роданида калия, при необходимости создавали нужное значение pH, разбавляли

водой до метки, измеряли рН и оптический (цветометрический) сигнал. В случае сорбции растворы готовили аналогичным образом, но использовали пробирки емкостью 20 мл. Затем разбавляли до метки водой, вводили 0,30 г анионообменника АВ-17 в СI-форме, оставляли для набухания, встряхивали, отделяли сорбат и измеряли его цветометрические характеристики или функцию Кубелки–Мунка во влажном состоянии.

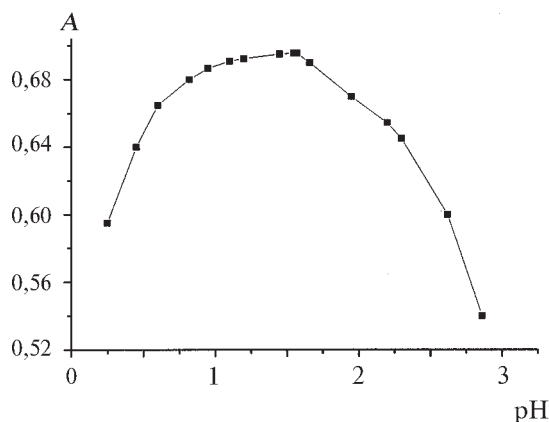
### Результаты и обсуждение

**Влияние рН** для растворов при оптимальных концентрациях железа и тиоцианата показано на рисунке. Оптимальное значение рН ( $pH_{\text{опт}} = 0,6-2,2$ ) можно создавать с помощью минеральных кислот. При  $pH > 2,6$  оптическая плотность уменьшается, а при  $pH 4$  растворы полностью обесцвечиваются. Это можно объяснить протеканием конкурирующей реакции с ОН-ионами в безбуферной системе (для гидроксокомплексов  $\lg \beta_1 = 11,87$ ;  $\lg \beta_2 = 21,17$ ) или ацетат-ионами при создании рН смесью  $HCl + CH_3COONa$  (для ацетатных комплексов  $\lg \beta_1 = 3,2$ ;  $\lg \beta_2 = 6,1$ ;  $\lg \beta_3 = 8,3$ ) [7].

Влияние тиоцианата калия изучали при содержании 150 мкг железа, введении 0,4–4,0 мл 5%-го раствора KSCN при рН 1,7 (5 мл 0,1 М HCl в 25 мл раствора). Результаты приведены ниже.

$V_{\text{SCN}}, \text{мл}$	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0
$A_{490}$	0,340	0,475	0,550	0,580	0,615
$V_{\text{SCN}}, \text{мл}$	2,4	2,8	3,2	3,6	4,0
$A_{490}$	0,640	0,670	0,650	0,675	0,690

Видно, что для количественного образования комплекса достаточно вводить 2,4 мл 5%-го раствора



Влияние рН на оптическую плотность растворов тиоцианата железа(III)

KSCN. В последующих опытах вводили по 3 мл такого раствора. Кривую насыщения обрабатывали билогарифмическим методом в координатах  $\lg A/(A_{\text{max}} - A) - pc_{\text{SCN}}$ , где  $A$  – оптическая плотность при данной концентрации тиоцианат-ионов ( $pc_{\text{SCN}}$ ),  $A_{\text{max}}$  – оптическая плотность при насыщении. График состоит из двух прямолинейных участков, уравнения которых (**I**, **II**) приведены ниже (здесь  $R$  – коэффициент корреляции):

$$\text{I } \lg A/(A_{\text{max}} - A) = (-3,0 \pm 0,3) pc_{\text{SCN}} + (5,14 \pm 0,42), R = 0,995, pc_{\text{SCN}} = 1,1 - 1,5,$$

$$\text{II } \lg A/(A_{\text{max}} - A) = (-1,34 \pm 0,04) pc_{\text{SCN}} + (2,80 \pm 0,08), R = 0,999, pc_{\text{SCN}} = 1,5 - 2,1.$$

Подчинение закону Бера изучено при содержании железа 25–125 мкг в 25 мл (КФК-2, **III**), 50–250 мкг железа (*Спектротон*, **IV**) и 5,0–17,5 мкг в 0,3 г анионообменника АВ-17 (*Спектротон*, **V**). В указанных диапазонах концентрации градуировочные графики линейны, их уравнения приведены ниже:

$$\text{III } A_{490} = (0,0037 \pm 0,0018) + (0,00951 \pm 0,00004)m_{\text{Fe}} (R = 1,000),$$

$$\text{IV } R_{470} = (0,74 \pm 0,04) - (0,0230 \pm 0,0002)m_{\text{Fe}} (R = 0,997),$$

$$\text{V } R_{470} = (0,148 \pm 0,004) - (0,0049 \pm 0,0004)m_{\text{Fe}} (R = 0,985),$$

$$F_{470} = (1,75 \pm 0,12) + (0,27 \pm 0,01)m_{\text{Fe}} (R = 0,996),$$

где  $A$  – оптическая плотность,  $R$  – коэффициент диффузного отражения,  $F$  – функция Кубелки–Мунка,  $m$  – содержание железа, мкг.

**Цетометрические характеристики**, полученные для растворов (табл. 1) и сорбатов (табл. 2) тиоцианата железа, приведены в виде корреляционных уравнений градуировочных графиков (табл. 3, 4) для связи сигнала с содержанием железа по массе и в моль/кг. В последнем случае сигнал отнесен к содержанию железа (моль) к навеске сорбента 0,3 г и пересчитан на 1 кг сорбента. В случае определения функций для растворов  $l = 0,5$  см (функции приведены без пересчета для значения  $l = 1$  см). Видно, что для многих функций воспроизводимость очень хорошая ( $s_r < 0,1$ ), для сравнения приведены величины  $s_r$  всех функций. Получены ряды функций по мере их убывания для растворов (табл. 1) и для сорбатов (табл. 2), откуда видно, что последовательность может изменяться.

Т а б л и ц а 1

## Цветометрические функции для растворов тиоцианата железа при различном содержании железа (мкг в 25 мл)

ЦФ	50	100	150	200	250
$R_{470}$	0,661	0,501	0,369	0,270	0,204
$X$	78,65	71,99	65,90	57,77	56,35
$Y$	78,05	69,30	61,29	52,53	49,17
$Z$	79,65	61,93	47,26	35,34	27,94
$L$	90,80	86,65	82,54	77,60	75,55
$A$	4,257	8,605	13,22	15,72	21,08
$B$	8,749	15,70	22,51	27,59	34,16
$S$	9,729	17,90	26,11	31,76	40,14
$T$	64,00	61,22	59,50	60,27	58,26
$\Delta L$	4,484	8,628	12,74	17,68	19,73
$\Delta S$	8,940	17,12	25,32	30,97	39,35
$\Delta T$	-0,70	-1,15	-1,51	-1,59	-2,00
$\Delta E$	10,02	19,20	28,39	35,69	44,07
$W$	86,61	77,66	68,58	61,13	53,00
$G$	20,80	38,23	55,87	69,44	66,43

Примечание. Растворы:  $G^* > Z > G > \Delta E > W > Y > \Delta S > B > X > \Delta L > \Delta T > R_{470}$ .

**Определение железа в объектах.** Наибольшие трудности возникают при определении малых количеств железа на фоне преобладающих количеств алюминия, поскольку химико-аналитические характеристики этих ионов близки. При разделении алюминия и железа используют либо амфотерность алюминия, либо способность железа изменять степень окисления. В табл. 5 приведены константы устойчивости некоторых комплексов железа и алюминия. Видно, что в большинстве случаев образуется несколько комплексов с близкой устойчивостью. Хотя салицилатные или сульфосалицилатные комплексы железа окрашены, в отличие от аналогичных комплексов алюминия, при опреде-

лении железа в щелочной среде присутствие алюминия создает помехи.

Из остальных реагентов, приведенных в табл. 5, заслуживает внимания тиоцианат: его комплекс с железом окрашен ( $\lambda_{\text{макс}} = 470 \text{ нм}$ ), образуется в кислой среде и удовлетворителен по интенсивности окраски [ $\epsilon = (6,17 \pm 0,08) \times 10^3$ ]. Аналогичный комплекс алюминия очень непрочен и бесцветен (возможно определение железа на фоне  $5 \cdot 10^4$ -кратных количеств алюминия). Для повышения чувствительности тиоцианатный комплекс железа можно сорбировать и определять железо в фазе сорбента методом спектроскопии диффузного отражения или цветометрии. Результаты подтверждены методом добавок для растворов и

Таблица 2

Цветометрические функции для сорбатов тиоцианата железа при различном содержании железа (мкг в 20 мл; 0,3 г АВ-17)

ЦФ	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5
$R_{470}$	0,142	0,116	0,111	0,102	0,081	0,074	0,064
$X$	36,81	35,38	34,95	33,64	31,11	30,30	27,72
$Y$	35,81	33,05	32,41	30,12	27,44	26,07	23,26
$Z$	13,73	11,75	11,63	10,86	8,687	7,951	7,176
$L$	66,37	64,20	63,68	61,76	59,37	58,10	55,34
$A$	5,668	10,28	11,03	14,86	16,19	18,63	20,69
$B$	44,37	45,61	45,01	43,77	46,12	46,45	44,35
$S$	44,73	46,75	46,35	46,22	48,88	50,05	48,94
$T$	82,66	77,24	76,16	71,19	70,59	68,08	64,93
$\Delta L$	4,285	6,453	6,968	8,890	11,28	12,55	15,31
$\Delta S$	4,625	6,647	6,242	6,116	8,776	9,941	8,831
$\Delta T$	-2,86	-7,02	-7,79	-11,5	-12,2	-14,3	-16,6
$\Delta E$	6,926	11,62	12,17	15,77	18,84	21,51	24,25
$W$	44,03	41,11	41,11	40,01	36,43	34,72	33,74
$G$	90,92	99,33	99,97	104,7	111,5	116,4	119,8

Примечание. Сорбаты:  $G > \Delta E > A > \Delta T > Y > W > \Delta L > X > Z > \Delta S > B > R_{470}$ .

при использовании сорбции. Уравнения градуировочных графиков имеют вид VI для растворов и VII для сорбатов:

$$\text{VI } A_{490} = 0,19 + 0,0072 m_{\text{Fe}},$$

$$\text{VII } F_{470} = (3,04 \pm 0,09) + (0,369 \pm 0,007)m_{\text{Fe}},$$

где  $m$  – содержание железа (мкг) в аликвотной части раствора пробы.

Методика использована для определения железа в хлориде алюминия квалификации «ч» с содержанием железа <0,05%.

Навеску 10,609 г  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, растворяют в воде и разбав-

ляют водой до метки. На анализ отбирают аликвотную часть (10,0 мл) в мерную колбу емкостью 25 мл, вводят 3,0 мл 10%-го раствора  $\text{KSCN}$ , разбавляют до метки и измеряют оптическую плотность относительно воды на КФК-2 ( $l = 1$  см). Градуировочный график строят в диапазоне 25–125 мкг  $\text{Fe(III)}$ . При использовании метода добавок к аликвотной части раствора объекта (10,0 мл) прибавляют 25 и 50 мкг железа.

При определении железа сорбционно-оптическим методом навеску 5,330 г  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют в воде в мерной колбе емкостью 100 мл, разбавляют до метки водой и на анализ отбирают по 5,0 мл в

Таблица 3

Уравнения градуировочных графиков для растворов тиоцианата железа (50–250 мкг Fe/25мл;  
 $n = 5, P = 0,95$ )

ЦФ	Уравнения ГТ : $Y = a + bc$			$s_r$
	$a$	$b$		
		мкг/25мл	$M \cdot 10^{-5}$	
$G^*$	(5±2)	(0,33±0,01)	(4,5±0,2)	0,04
$Z$	(89±4)	(-0,26±0,02)	(-3,6±0,3)	0,08
$G$	(13±8)	(0,24±0,05)	(3,4±0,7)	0,21
$\Delta E$	(2,1±0,7)	(0,169±0,004)	(2,36±0,06)	0,05
$W$	(94±1)	(-0,168±0,004)	(-2,34±0,05)	0,02
$Y$	(84±2)	(-0,15±0,01)	(-2,1±0,2)	0,07
$\Delta S$	(2±1)	(0,149±0,005)	(2,09±0,07)	0,03
$B$	(2,9±0,6)	(0,125±0,004)	(1,75±0,05)	0,03
$X$	(84±2)	(-0,12±0,01)	(-1,6±0,2)	0,09
$\Delta L$	(0,8±0,8)	(0,079±0,005)	(1,10±0,07)	0,06
$\Delta T$	(-0,5±0,1)	(-0,0061±0,0007)	(-0,0085±0,0009)	0,11
$R_{470}$	(0,74±0,04)	(-0,0023±0,0002)	(-0,0032±0,0003)	0,09

Примечание. Для 50–200 мкг Fe/25 мл.

градуированные пробирки емкостью 20 мл. Вводят 3 мл 5%-го раствора KSCN, разбавляют до метки водой, перемешивают, вводят 0,3 г анионообменника АВ-17, оставляют для набухания на 2 ч, время от времени перемешивая. Сорбат с носителем переносят на фильтр, затем в кювету Спектротона и измеряют функцию Кубелки–Мунка. При использовании метода добавок к аликвотной части 5.0 мл прибавляют 5–15 мкг стандартного раствора железа и далее поступают аналогично. Результаты приведены в табл. 6.

При определении в растворах методом градуировочного графика в среднем найдено  $1,93 \cdot 10^{-3}\%$  железа, а при определении сорбционным методом –  $2,73 \cdot 10^{-3}\%$  железа. Получение завышенных результатов при определении сорбционным методом можно объяснить присутствием следов железа в анионообменнике и неоднородностью самого ионообменника. Поэтому в дальнейшем мы рекомендуем при определении железа использовать более экспрессный вариант – метод градуировочного графика. Градуировоч-

Таблица 4

Уравнения градуировочных графиков для сорбатов тиоцианата железа (2,5–17,5 мкг Fe/20мл;  $n = 5$ ,  $P = 0,95$ ; навеска АВ-17 0,3 г)

ЦФ	Уравнения ГГ : $Y=a + bc$			$s_r$
	$a$	$b$		
		мкг Fe/20мл	моль/кг	
$G$	(87±1)	(1,9±0,1)	(3,1±0,2)10 <sup>4</sup> $c$	0,06
$\Delta E$	(4,7±0,7)	(1,12±0,06)	(1,9±0,1)10 <sup>4</sup> $c$	0,05
$A$	(4,4±0,7)	(0,96±0,07)	(1,6±0,1)10 <sup>4</sup> $c$	0,06
$\Delta T$	(-1,73±0,73)	(-0,86±0,07)	(-1,4±0,1)10 <sup>4</sup> $c$	0,07
$Y$	(37,8±0,5)	(-0,81±0,04)	(-1,35±0,07)10 <sup>4</sup> $c$	0,05
$W$	(45,6±0,8)	(-0,69±0,07)	(-1,2±0,1)10 <sup>4</sup> $c$	0,09
$\Delta L$	(2,3±0,5)	(0,71±0,04)	(1,19±0,07)10 <sup>4</sup> $c$	0,06
$X$	(38,7±0,6)	(-0,59±0,05)	(-1,0±0,1)10 <sup>4</sup> $c$	0,09
$Z$	(14,5±0,4)	(-0,43±0,04)	(-0,72±0,06)10 <sup>4</sup> $c$	0,09
$\Delta S$	(4,2±0,8)	(0,31±0,07)	(0,5±0,1) 10 <sup>4</sup> $c$	0,21
$B$	(44,7±0,9)	(0,04±0,08)	(654±1357) $c$	2,07
$R_{470}$	(0,148±0,004)	(-0,0049±0,0004)	(-83±6) $c$	0,07

Таблица 5

Логарифмы констант устойчивости некоторых комплексов железа(III) и алюминия(III) [8]

Реагент	Комплекс железа(III)	Комплекс алюминия(III)
Тиоцианат	$\lg \beta_1 - \lg \beta_6$ : 3,03; 4,33; 4,64; 4,53; 4,23; 3,23	$\lg \beta_1$ : 0,42
Фторид	$\lg \beta_1 - \lg \beta_6$ : 6,04; 10,74; 13,74; 15,74; 16,10; 16,10	$\lg \beta_1 - \lg \beta_6$ : 7,10; 11,98; 15,83; 18,53; 20,20; 20,67
Оксалат	$\lg \beta_1 - \lg \beta_3$ : 9,4; 16,2; 20,2	$\lg \beta_1 - \lg \beta_3$ : 7,3; 13,0; 16,3
Салицилат	$\lg \beta_1 - \lg \beta_3$ : 15,35; 27,20; 36,27	$\lg \beta_1$ : 14,11
Сульфосалицилат	$\lg \beta_1 - \lg \beta_3$ : 14,05; 24,33; 33,10	$\lg \beta_1 - \lg \beta_3$ : 13,20; 22,83; 28,89
ЭДТА	$\lg \beta_1$ : 24,23	$\lg \beta_1$ : 16,5

ный график следует строить в диапазоне 10–50 мкг железa, а оптическую плотность измерять в кюветах толщиной 2 см. Определение, включая взятие и растворение навески, занимает не более 15 мин.

Т а б л и ц а 6

Результаты определения железа в  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  квалификации «ч»

Навеска, г	Вариант определения	Найдено железа, мкг	Найдено железа, % $10^3$
10,609	Растворы, градуировочный график	20,9; 21,0; 20,9	1,97
	Растворы, метод добавок	20,2	1,90
5,330	Сорбат градуировочный график	6,0; 6,3; 6,6	2,36
	Сорбат, метод добавок	8,3	3,11

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 02-03-33171).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецова О.В., Иванов В.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1997. **38**. С.53.
2. Иванов В.М., Кузнецова О.В., Носова Н.А., Поленова Т.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1997. **38**. С. 85.
3. Алюкаева А.Ф., Иванов В.М., Цыцарин А.Г. // ЖАХ. 2002. **57**. № 11. С. 1197.
4. Дмитриенко С.Г., Косырева О.А., Паршина И.Н., Рунов В.К. АС СССР 17373170. БИ. 1992. № 20.
5. Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А., Рунов В.К., Фролова Е.В. АС СССР 1803837.БИ. 1993. № 11.
6. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М., 2002.
7. Алимарин И.П., Ушакова Н.Н. Справочное пособие по аналитической химии. М., 1977.
8. Sillen L.G., Martell A.E. Stability Constants of Metallion Complexes. Spec. Publ. № 25. L., 1971.

Поступила в редакцию 16.06.04

## COLORIMETRIC CHARACTERISTICS OF IRON(III) THIOCYANATE

V.M. Ivanov, V.N. Figurovskaya, Chin Thi Tuet May, N.I. Ershova, Yu.A. Barbalat

(Division of Analytical Chemistry)

**Optimal condition of iron(III) complexation with thiocyanate ions by spectrophotometric, colorimetric and diffusion reflection spectroscopy has been studied. The colorimetric characteristics of complex in solution and in sorbent phase (anion exchanger AV-17) is studied. The procedure of iron determination in chloride aluminium is developed.**