



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 024 850** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) МПК<sup>5</sup> **G 01 N 21/78**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 5004359/25, 08.07.1992

(46) Дата публикации: 15.12.1994

(56) Ссылки: Prasada Rao T., Ramakrishna T.V. Spectrophotometric determination of traces of lead with bromopyrogallol red and cetyltrimethylammonium or cetylpyridinium bromide Talanta. - 1980, v.27, N 5, p.439-441. Ганаго Л.И., Ковалева Л.В. Разнолигандные комплексные соединения титана (IV) с бромпирогаллоловым красным и петилпиридинием. Журн. аналитической химии, 1982, N 7, с.1209-1211. Тананайко М.М., Горенштейн Л.И., Каревина Б.А. Взаимодействие титана (IV) с бромпирогаллоловым красным и цетилпиридинием хлористым в присутствии неионного ПАВ ОП-10. Укр. хим. журн. 1987, т.53, N 4, с.387-390.

(71) Заявитель:

Институт физики твердого тела и полупроводников АН Беларуси (BY)

(72) Изобретатель: Ганаго Любовь Ивановна [BY], Иванова Инна Федоровна [BY], Ищенко Надежда Николаевна [BY]

(73) Патентообладатель:

Институт физики твердого тела и полупроводников АН Беларуси (BY)

(54) СПОСОБ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТИТАНА

(57) Реферат:

Сущность изобретения: переводят титан в ионный ассоциат с бромпирогалловым красным (БПК) и кристаллическим фиолетовым (КФ) и флотацией его при pH 0,75 - 0,85 толуолом с последующим разрушением этанолом с выделением

эквивалентного титану количества кристаллического фиолетового. Количественную регистрацию осуществляют фотометрированием толуольно-этанольного экстракта при 590 нм. Условия образования ассоциата (1,6-2,4)·10<sup>-4</sup> М концентрация БПК и (1,2-1,6)·10<sup>-4</sup> М КФ. 1 табл.

RU 2 0 2 4 8 5 0 C 1

RU 2 0 2 4 8 5 0 C 1



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 024 850** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) Int. Cl.<sup>5</sup> **G 01 N 21/78**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 5004359/25, 08.07.1992

(46) Date of publication: 15.12.1994

(71) Applicant:  
Institut fiziki tverdogo tela i  
poluprovodnikov AN Belarusi (BY)

(72) Inventor: Ganago Ljubov' Ivanovna[BY],  
Ivanova Inna Fedorovna[BY], Ishchenko  
Nadezhda Nikolaevna[BY]

(73) Proprietor:  
Institut fiziki tverdogo tela i  
poluprovodnikov AN Belarusi (BY)

(54) **METHOD FOR PHOTOMETRIC DETERMINATION OF TITANIUM**

(57) Abstract:

FIELD: photometric determination of titanium. SUBSTANCE: method consists in conversion of titanium into ionic associate with brompyrogallol red and crystalline violet and its flotation at pH 0.75-0.83 with toluene and subsequent disintegration with ethanol and separation of crystalline violet into amount equivalent to titanium

amount. Quantitative registration is effected by photometric evaluation of toluene-ethanol extract at 590 nm. Associate formation conditions: concentration of brompyrogallol red  $(1.6-2.4) \cdot 10^{-4}$  M and concentration of crystalline violet  $(1.2-1.6) \cdot 10^{-4}$  M. EFFECT: higher efficiency. 1 tbl

RU 2 0 2 4 8 5 0 C 1

RU 2 0 2 4 8 5 0 C 1

Изобретение относится к области химии, а более конкретно к фотометрическим методам определения титана в различных объектах.

Известны фотометрические методы определения титана, основанные на реакции его взаимодействия с бромпирогаллоловым красным и органическими основаниями - катионными поверхностно-активными веществами (ПАВ) цетилтриметиламмонием и цетилпиридинием (ЦП). Максимальное значение молярного коэффициента поглощения равно  $2,6 \cdot 10^4$ . Эти способы не обладают высокой чувствительностью и избирательностью по отношению к титану.

Наиболее близким к изобретению является способ фотометрического определения титана, включающий взаимодействие его с бромпирогаллоловым красным (БПК) и двумя ПАВ - катионным ЦП и неионным ОП-10 с образованием ионного ассоциата Ti-БПК-ЦП-ОП-10 (3). Этот способ заключается в следующем: в среде близкой к нейтральной pH 6,5-7,5 при содержании в растворе  $1 \cdot 10^{-4}$  М БПК,  $1,4 \cdot 10^{-4}$  М ЦП и  $8 \cdot 10^{-4}$  М ОП-10 титан образует ионный ассоциат Ti-БПК-ЦП-ОП-10 с соотношением компонентов Ti:БПК:ЦП=1:4:4. Молярный коэффициент светопоглощения составляет  $6,3 \cdot 10^4$ ,  $\lambda_{\max}=620$  нм. Градуировочный график линейен при концентрации титана 2,0-20 мкг в 25 мл раствора. Минимальная определяемая концентрация титана, рассчитанная по формуле  $C_{\min}=0,05/\epsilon \cdot l$  (0,05 - надежно измеряемая величина оптической плотности; l - толщина слоя кюветы = 1 см,  $\epsilon$  - коэффициент молярного поглощения), равна  $7,9 \cdot 10^{-7}$  М.

Определению титана не мешают 10 кратные избытки Cu, Ni, Pb и Mn.

У этого способа невысокая чувствительность и избирательность.

Цель изобретения - повышение чувствительности и избирательности определения титана.

Поставленная цель достигается тем, что в способе фотометрического определения титана, включающем обработку пробы бромпирогаллоловым красным и органическим основанием с последующим фотометрированием, пробу обрабатывают бромпирогаллоловым красным и основным красителем кристаллическим фиолетовым при концентрациях  $(1,6-2,4) \cdot 10^{-4}$  М и  $(1,2-1,6) \cdot 10^{-4}$  М, соответственно и pH 1,5-2,5; полученный ионный ассоциат флотируют толуолом из среды pH 0,75-0,85, отделяют его от водной фазы, промывают водой, растворяют флотированный осадок в этаноле и полученный раствор фотометрируют.

Сущность изобретения заключается в замене бесцветных органических оснований поверхностно-активных веществ ЦП и ОП-10 у прототипа интенсивно окрашенным основным красителем КФ в предлагаемом способе. Соотношение Ti:БПК: КФ=1:2:2.

Применение КФ и флотация ассоциата с последующей промывкой водой и разрушением в заноле с выделением эквивалентного титану количества КФ привели к повышению молярного коэффициента поглощения ассоциата до  $2 \cdot 10^5$  вместо  $6,7 \cdot 10^4$  у прототипа. Минимальная определяемая концентрация

титана равна  $2,5 \cdot 10^{-7}$  М.

Снижение кислотности раствора с pH 6,5-7,5 до pH 0,75-0,85 при флотации ассоциата увеличило избирательность реакции. Определению титана не мешают Cu, Ni, Pb, Mn и другие двухвалентные металлы.

Другие основные красители трифенилметанового ряда (метилвый фиолетовый, бриллиантовый зеленый и малахитовый зеленый). Также способны образовывать с титаном и БПК соответствующие ассоциаты. Однако молярные коэффициенты поглощения этих ассоциатов значительно ниже и составляет  $(0,9-1,3) \cdot 10^5$  в зависимости от применяемого красителя. Такое снижение  $\epsilon$  ассоциатов обусловлено менее интенсивной окраской самих красителей и снижением степени флотации ассоциатов толуолом. Кроме того, флотация ассоциатов с другими красителями происходит в менее кислой среде.

В качестве флотоагента могут быть использованы только бескислородные растворители: бензол, ксилол, толуол. Последний выбран как наименее токсичный, обладающий в то же время высокой степенью флотаций. Кислородсодержащие растворители - спирты, кетоны и др. не могут быть использованы по причине большой флотиремости ассоциатов БПК-КФ, а следовательно, высокого значения ОП раствора холостого опыта ( $A_{\text{хол}} \approx 2,0$ ), на фоне которого нельзя определять микроколичества титана.

При выходе концентрации титана за границы подчинения закону Бера оптическая плотность получается заниженной. При концентрации меньше нижней границы (0,13 мкг в 10 мл или  $2,7 \cdot 10^{-6}$  М) в связи с большими избытками БПК и КФ по отношению к титану начинают оказывать влияние холостая проба раствора, спектр светопоглощения которой накладывается на спектральную кривую раствора ионного ассоциата. Кроме того, при малых концентрациях титана, а следовательно, и небольших значениях оптической плотности  $\approx 0,03$  возрастает ошибка, связанная с самим прибором - спектрофотометром, так называемая приборная ошибка анализа. При концентрации титана выше верхней границы (1,6 мкг в 10 мл или  $3,35 \cdot 10^{-5}$  М) оптическая плотность также не достигает своего оптимального значения ввиду недостатка красителей для связывания комплекса титана с БПК в ассоциат с кристаллическим фиолетовым. Понижение оптической плотности наблюдается также и при выходе за пределы оптимальных значений БПК и КФ. Если БПК взять меньше  $1,6 \cdot 10^{-4}$  М, то его становится недостаточно для полноты образования ионного ассоциата, что влечет за собой уменьшение оптической плотности. При избыточных количествах  $>2,4 \cdot 10^{-4}$  М БПК оптическая плотность оказывается заниженной за счет более высокого значения оптической плотности раствора холостого опыта. То же самое происходит и при выходе за пределы граничных концентраций кристаллического фиолетового. При концентрации КФ  $<1,2 \cdot 10^{-4}$  М не достигается полнота образования ионного ассоциата, что уменьшает его оптическую плотность. При

увеличении концентрации  $K_f > 1,6 \cdot 10^{-4} M$  возрастает оптическая плотность холостого опыта, за счет чего снижается оптическая плотность раствора ассоциата.

При снижении  $pH < 0,75$  оптическая плотность раствора ионного ассоциата уменьшается за счет снижения его флотированности. При увеличении кислотности  $pH > 0,85$  начинает флотироваться соединение БПК-КФ и холостая проба становится сильно окрашенной.

Разработанный способ использован для определения титана в тонких магнитных пленках системы Fe-Ni-Co-Ti, изготовленных на стеклянных подложках. Особенностью анализа таких пленок по причине малой толщины в несколько микрон и массы 0,2-2 мг является растворение их без взятия навески и определение весового содержания каждого из компонентов в растворе с последующим расчетом их %-ного содержания, исходя из общей массы в мкг.

Для определения железа использована реакция образования комплексного соединения с 1,10-фенантролином, для определения никеля взят диметилглиоксим, а кобальта - нитрозо-R-соль. Эти реакции не отличаются высокой чувствительностью, хотя и селективны, так что большая часть раствора расходуется на их определение.

Ввиду малого содержания титана в пленке, порядка 2%, во всем растворе содержится от 4 до 40 мкг титана, т.е. 0,16-1,6 мкг в мл при объеме колбы 15 мл. Поэтому для определения титана требуется высокочувствительная реакция, что и достигается изобретением.

Растворение пленки. Промытую в дистиллированной воде пленку помещают в стакан емк. 50 мл и растворяют при нагревании в HCl (1:1). Раствор переносят в мерную колбу емк. 25 мл и доливают до метки водой. Ход анализа. Для определения титана аликвотную часть раствора в пределах подчинения закону Бера, помещают в делительную воронку емкостью 100 мл, прибавляют 1 мл 1 %-ного раствора

аскорбиновой кислоты, 2 мл буферного раствора с  $pH 2$ , 1 мл  $2 \cdot 10^{-4} M$  БПК, 0,7 мл  $2 \cdot 10^{-4} M$  КФ, 0,3 мл 2M раствора HCl для создания  $pH 0,8$  и доводят водой до 5 мл. Раствор флотируют 5 мл толуола в течение 1 мин, отделяют водную часть и промывают органическую фазу 5 мл воды. После отделения водной фазы к толуольному раствору прибавляют 5 мл этанола, растворяют флотированный осадок при встряхивании и измеряют оптическую плотность толуольно-этанольного раствора при 590 нм в кювете с  $l = 1$  см относительно раствора холостого опыта. В этом случае достигается максимальное значение оптической плотности, а следовательно, и  $\epsilon$ , который равен  $2 \cdot 10^5$ . Способ определения титана при других условиях осуществляют аналогично. Примеры определения титана приведены в табл. Погрешность определения титана составляет 2-5%. Содержание титана рассчитывают по градуировочному графику, построенному по стандартному раствору титана  $1 \cdot 10^{-4} M$ . Железо (II), никель и кобальт не мешают определению титана. Ввиду того, что после растворения пленки железо переходит в железо (III), его восстанавливают до железа (II) с помощью аскорбиновой кислоты.

#### Формула изобретения:

СПОСОБ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТИТАНА, включающий обработку пробы бромпирогалловым красным и органическим основанием с последующим фотометрированием, отличающийся тем, что пробу обрабатывают бромпирогалловым красным и основным красителем кристаллическим фиолетовым при концентрациях  $(1,6 - 2,4) \cdot 10^{-4} M$  и  $(1,2 - 1,6) \cdot 10^{-4} M$  соответственно и  $pH 1,5 - 2,5$ , полученный ионный ассоциат флотируют толуолом из среды с  $pH 0,75 - 0,85$ , отделяют его от водной фазы, промывают водой, растворяют флотированный осадок в этаноле и полученный раствор фотометрируют.

Примеры определения титана с использованием ассоциата Тi-БПК-КФ  
при различных условиях

№№ п/п	Концентрация реагента в 10 мл	A	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	Погрешность определения, %
1	$2,0 \cdot 10^{-6}$ М Тi (0,1 мкг) $1,4 \cdot 10^{-4}$ М БПК $1,0 \cdot 10^{-4}$ М КФ рН 0,7	0,032	1,6	12–14
2	$2,7 \cdot 10^{-6}$ М Тi (0,13 мкг) $1,6 \cdot 10^{-4}$ М БПК $1,2 \cdot 10^{-4}$ М КФ рН 0,75	0,054	2,0	4–5
3	$2,0 \cdot 10^{-5}$ М Тi (1,0 мкг) $2,0 \cdot 10^{-4}$ М БПК $1,4 \cdot 10^{-4}$ М КФ рН 0,8	0,42	2,0	2–3
4	$3,35 \cdot 10^{-5}$ М Тi (1,6 мкг) $2,4 \cdot 10^{-4}$ М БПК $1,6 \cdot 10^{-4}$ М КФ рН 0,85	0,67	2,0	2–3
5	$4,0 \cdot 10^{-5}$ М Тi (1,92 мкг) $3,10^{-4}$ М БПК $2,10^{-4}$ М КФ рН 0,9	0,71	1,77	14–16

RU 2024850 C1

RU 2024850 C1