



(51) МПК
C02F 1/64 (2006.01)
G01N 33/18 (2006.01)
C01G 49/00 (2006.01)
C02F 101/20 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014126553/05, 30.06.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 30.06.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 30.06.2014

(45) Опубликовано: 20.10.2015 Бюл. № 29

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: SU 1157391 A, 23.05.1985. SU 806609 A,
 23.02.1981. RU 2049728 C1, 10.12.1995. RU
 2382355 C1, 20.02.2010. CN 101187637 A,
 28.05.2008

Адрес для переписки:

656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, ФГБОУ ВПО
 "Алтайский государственный университет",
 отдел охраны интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Петров Борис Иосифович (RU),
 Казанцев Сергей Олегович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 профессионального образования "Алтайский
 государственный университет" (RU)

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ЖЕЛЕЗА (III)

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в аналитической химии железа, а именно для концентрирования железа (III) из воды и водных растворов и количественного определения железа (III) в концентрате. Для осуществления способа железо (III) из водного раствора осаждают в твердую фазу в образующейся двухфазной системе. Способ включает введение в стеклянную пробирку анализируемой пробы, подкисление хлороводородной или серной кислотой из расчета создания концентрации ионов водорода 0,1-0,2 моль/л в конечном объеме 20,00 мл, затем вводят равные объемы по 5,00 мл водных растворов 0,4 М антипирина и 2 М перхлората натрия,

разбавляют дистиллированной водой до 15,00 мл, затем пробирку плотно закрывают пробкой, интенсивно встряхивают в течение 10 минут, отстаивают при комнатной температуре, отфильтровывают от осадка очищенный от железа (III) маточный раствор. Определяют содержание железа (III) в концентрате-осадке известными методами. Способ обеспечивает очистку воды и водных растворов солей различных металлов от железа (III) в широком интервале кислотности количественного выделения осадка железа, упрощение процесса, повышение безопасности и экологичности метода очистки. 5 ил., 2 табл.

RU 2 565 214 C1

RU 2 565 214 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 565 214**⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.
C02F 1/64 (2006.01)
G01N 33/18 (2006.01)
C01G 49/00 (2006.01)
C02F 101/20 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2014126553/05, 30.06.2014**

(24) Effective date for property rights:
30.06.2014

Priority:

(22) Date of filing: **30.06.2014**

(45) Date of publication: **20.10.2015** Bull. № 29

Mail address:

**656049, g. Barnaul, pr. Lenina, 61, FGBOU VPO
"Altajskij gosudarstvennyj universitet", otdel
okhrany intellektual'noj sobstvennosti**

(72) Inventor(s):

**Petrov Boris Iosifovich (RU),
Kazantsev Sergej Olegovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Altajskij
gosudarstvennyj universitet" (RU)**

(54) **METHOD OF PURIFYING AQUEOUS SOLUTIONS FROM IRON (III)**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in analytical chemistry of iron, particularly for concentration of iron (III) from water and aqueous solutions and quantitative determination of iron (III) in a concentrate. To carry out the method, iron (III) is precipitated from an aqueous solution into a solid phase in the formed two-phase system. The method includes placing an analysed sample in a glass vial, acidifying with hydrochloric or sulphuric acid to obtain hydrogen ion concentration of 0.1-0.2 mol/l in the final volume of 20.00 ml, adding equal volumes of 5.00 ml each of aqueous solutions of 0.4 M antipyrine and 2 M sodium perchlorate, diluting

with distilled water to 15.00 ml, tightly closing the vial with a plug, intensely shaking for 10 minutes, settling at room temperature, filtering the iron (III) free mother solution from the precipitate and determining content of iron (III) in the concentrate-precipitate with known techniques.

EFFECT: method enables to purify water and aqueous solutions of salts of different metals from iron (III) in a wide range of acidity of quantitative extraction of iron precipitate, simple process, improved safety and environmental friendliness of the purification method.

5 dwg, 2 tbl

R U 2 5 6 5 2 1 4 C 1

R U 2 5 6 5 2 1 4 C 1

Изобретение относится к области аналитической химии железа, а именно концентрированию железа(III) из воды и водных растворов осаждением с целью очистки и количественного определения железа(III) в концентрате.

Известен способ экстракции железа(III) из перхлоратных растворов диантипирилметаном в хлороформ или дихлорэтан [Т.Б. Москвитина Экстракция ионов металлов диантипирилметаном из перхлоратных растворов. Дис... канд. хим. наук. - Пермь: ПГУ, 1981. С. 55, 60]. Способ (аналог) основан на экстракции катионного комплекса железа(III) с диантипирилметаном в присутствии перхлорат ионов в качестве аниона партнера хлороформом или дихлорэтаном.

Несмотря на количественное извлечение железа(III) в дихлорэтан, аналитического применения эти результаты не имеют.

Из известных технических решений наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому объекту прототипом является [Экстракционно-фотометрическое определение железа(III) в водной расслаивающейся системе содержащей антипирин и монохлоруксусную кислоту / Б.И. Петров, С.И. Рогожников // Журнал аналитической химии, 1984, Т. 39, №10, С. 1848-1852].

Способ выделения железа(III) из водных растворов жидкостной экстракцией в системе вода - антипирин - монохлоруксусная кислота.

В делительную воронку вводят анализируемый раствор, содержащий 5-30 мкг железа (III), 4,00 мл 2,5 М раствора антипирина, 5,00 мл 8 М раствора монохлоруксусной кислоты, 0,5 мл концентрированного аммиака до pH 2,2, разбавляют водой до 20,00 мл и встряхивают в течение 1 минуты. После отстаивания нижнюю фазу переносят в кювету с L=3 мм и измеряют оптическую плотность на ФЭК-56М со светофильтром №3 относительно экстракта контрольного опыта. В случае помутнения экстракта кювету перед фотометрированием выдерживают на водяной бане при 30-40°C до получения прозрачного раствора.

К недостаткам прототипа следует отнести:

- использование в качестве компонента расслаивающейся системы токсичной монохлоруксусной кислоты;
- узкий интервал pH (1,5-3,5), в котором существует область расслоения, следовательно, возможность выделения железа(III) в органическую фазу ограничена;
- зависимость объема органической фазы от солевого фона водного раствора, что вызывает ухудшение метрологических характеристик результатов анализа;
- возможность помутнения экстракта вызывает необходимость выдерживания кюветы перед фотометрированием на водяной бане при 30-40°C до получения прозрачного раствора.

Изобретение относится к области аналитической химии железа, а именно концентрированию железа(III) из воды и водных растворов осаждением с целью их очистки или дальнейшего количественного определения железа(III) в концентрате. Для измерения содержания железа(III) в жидких объектах анализа применен метод комплексонометрического титрования или фотометрирования растворов, полученных растворением концентрата железа(III) в пропиленкарбонате.

Общим для прототипа и заявляемого изобретения является применение в качестве комплексообразователя антипирина.

Отличается от прототипа тем, что:

1. в заявляемом изобретении применены производные пиразолона-антипирин и перхлорат иона в качестве иона осадителя;
2. расширяется интервал кислотности, в котором происходит количественное

выделение железа(III), исключается возможность изменения объема концентрата при изменении солевого фона водной фазы, либо помутнения экстракта при фотометрировании;

3. повышается безопасность и экологичность за счет исключения токсичной монохлоруксусной кислоты.

Сущность предлагаемого способа очистки водных растворов от железа(III), заключается в том, что железо(III) из водного раствора осаждают в твердую фазу двухфазной системы вода-минеральная кислота-антипирин-перхлорат натрия, вводят в стеклянную пробирку пробу, подкисляют хлороводородной или серной кислотой из расчета создания концентрации ионов водорода 0,1-0,2 моль/л в конечном объеме 20,00 мл, затем равные объемы по 5,00 мл водных растворов 0,4 М антипирина и 2 М перхлората натрия, разбавляют дистиллированной водой до 15,00 мл, затем пробирку плотно закрывают пробкой, интенсивно встряхивают в течение 10 минут, отстаивают при комнатной температуре, отфильтровывают от осадка очищенный от железа(III) маточный раствор.

Концентрирование железа(III) происходит из жидкой пробы в режиме «in situ», то есть в процессе формирования новой фазы - осадка. Определяют содержание железа (III) в концентрате (осадке) известными методами.

Осуществление изобретения.

Для концентрирования железа(III) вводят пробу, подкисляют хлороводородной или серной кислотами до концентрации ионов водорода 0,1-0,2 моль/л в общем объеме 20,00 мл, добавляют 5,00 мл 0,4 М водного раствора антипирина «фармакопейного» (брутто формула $C_{11}H_{12}N_2O$, температура плавления 113°C, молярная масса 188,23 г/моль), разбавляют дистиллированной водой до 15,00 мл, затем вводят 5,00 мл 2 М водного раствора перхлората натрия (ТУ 6-09-3605-74, брутто формула $NaClO_4 \cdot H_2O$, молярная масса 140,45 г/моль) для образования осадка, который является концентратом железа(III), затем пробирку плотно закрывают пробкой и интенсивно встряхивают в течение 10 мин, для установления равновесия между водной фазой и осадком, отстаивают 5 минут при комнатной температуре, отфильтровывают очищенный водный раствор от осадка железа.

Предварительно методом введено-найденно определяют оптимальные условия осаждения железа(III) в данной системе из модельных водных растворов с добавками 0,05 М раствора сульфата железа(III) стандартизованного комплексометрически. Растворы с меньшей концентрацией железа(III) готовят последовательным разбавлением. Для выделения твердой фазы (осадка) используют 0,4 М антипирина «фармакопейного» и 2 М раствор перхлората натрия одноводного. Общий объем системы равен 20,00 мл. Количественное выделение ($\geq 99\%$) обеспечивают: 0,1-0,2 моль/л концентрация ионов водорода (рис. 1); 20 кратный и более (0,8 г и более) избыток антипирина (рис. 2); 5 кратный и более избыток перхлорат ионов (рис. 3). Степень выделения железа(III) в осадок $\geq 99\%$, что позволяет использовать вышеназванную систему для очистки воды и водных растворов от железа(III). После отфильтровывания осадка сигнал железа(III) для маточного раствора соизмерим с сигналом контрольного опыта в фотометрическом методе с сульфосалициловой кислотой (около 0,1 мкгFe/мл).

При растворении комплексообразователя - антипирина в объекте анализа (водном растворе, содержащем макро- или микроколичества железа(III)), образуется ярко окрашенный катионный водорастворимый комплекс железа(III) с антипирином. На растворимость комплекса, следовательно, на полноту осаждения железа(III), влияет природа анионного фона водного раствора. Анионы с высокой энергией гидратации

(сульфат, хлорид, нитрат) не осаждают катионный комплекс, в отличие от перхлорат иона, имеющего низкую энергию гидратации. При ассоциации с катионным комплексом образуется значительный по размеру, объемный ионный ассоциат, нарушающий упорядоченную структуру воды, что служит причиной его выделения в твердую фазу.

5 Из водного раствора количественно осаждаются как макро- ($2 \cdot 10^{-4}$ моль), так и микроколичества (до $1 \cdot 10^{-7}$ моль) железа(III). Окончание аналитической процедуры заключается в определении железа(III) в осадке комплексометрическим титрованием макроколичеств железа(III) и фотометрическим методом микроколичеств железа(III).
10 Для расширения интервала определяемых фотометрических концентраций железа(III) строят два градуировочных графика. Для этого используют различные объемы (1,00-10,00 мл) стандартного ($1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л) раствора железа(III), выполняют его осаждение в системе вода-минеральная кислота-антипиридин-перхлорат натрия. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают жидкостью, полученной в контрольном опыте,
15 растворяют в пропиленкарбонате, раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 20,00 мл, разбавляют до метки пропиленкарбонатом, тщательно перемешивают. Полученный раствор переносят в кювету с $L=3$ см и фотометрируют при $\lambda=540$ нм. По результатам фотометрирования строят градуировочный график (рис. 4). Для увеличения чувствительности фотометрических определений к раствору
20 антипиридинового комплекса железа(III) в пропиленкарбонате добавляют 0,50 мл 7 М раствора тиоцианата натрия и фотометрируют при $\lambda=540$ нм в кювете с $L=3$ см. Градуировочный график строят (рис. 5), используя различные объемы (0,25-10,00 мл) стандартного раствора железа(III) меньшей концентрации ($4 \cdot 10^{-4}$ моль Fe/л). Методом
25 введено-найденно исследуют влияние посторонних ионов на осаждение железа(III). Результаты представлены в таблицах 1 и 2.

В зависимости от количества железа(III) в концентрате содержание определяют методом комплексометрического титрования либо фотометрированием раствора, полученного растворением осадка в пропиленкарбонате. Достигается возможность
30 очистки воды и водных растворов солей различных металлов от железа(III), определения железа(III) различными методами в выделенном осадке концентрате, упрощение процесса, повышение безопасности, экологичности.

35

40

45

Таблица 1.

Влияние посторонних ионов на степень осаждения макроколичеств
 железа(III) ($2 \cdot 10^{-4}$ моль)

Объект анализа, г	Отношение элемент: Fe ³⁺	Найдено Fe ³⁺ , n*10 ⁴ моль	Относительная погрешность, %
3CdSO ₄ *8H ₂ O 0,2600	10	1,96	2,00
MnSO ₄ * 7H ₂ O 0,5600		1,98	1,00
NH ₄ VO ₃ 0,2400		2,01	0,50
ZnSO ₄ *7H ₂ O 0,5800		1,96	2,00
NiSO ₄ *7H ₂ O 0,5700		2,01	0,50
Al ₂ (SO ₄) ₃ *18H ₂ O 0,6700		1,98	1,00
CoCl ₂ *6H ₂ O 0,4800		2,01	0,50
CuSO ₄ *5H ₂ O 0,5000		2,01	0,50
Cr ₂ (SO ₄) ₃ *18H ₂ O 0,7700		2,03	3,00

Таблица 2.

Влияние посторонних ионов на степень осаждения микроколичеств
железа(III)

Объект анализа, г	Отношение элемент:Fe ³⁺	Введено Fe ³⁺ , n*10 ⁶ моль	Найдено Fe ³⁺ , n*10 ⁶ моль	Относительная погрешность, %
3CdSO ₄ *8H ₂ O 0,5200	2550	1,60	1,59	0,62
MnSO ₄ *7H ₂ O 0,5600	1250	1,60	1,61	0,62
NH ₄ VO ₃ 0,2400	1280	1,60	1,61	0,62
ZnSO ₄ *7H ₂ O 0,5800	2510	0,80	0,80	≈0,00
NiSO ₄ *7H ₂ O 0,5700	2530	0,80	0,82	2,50
Al ₂ (SO ₄) ₃ *18H ₂ O 0,6700	340	2,80	2,78	0,71
CoCl ₂ *6H ₂ O 0,4800	265	8,00	7,76	3,00
CuSO ₄ *5H ₂ O 0,5000	560	4,00	3,98	0,50
Cr ₂ (SO ₄) ₃ *18H ₂ O 0,7700	250	8,00	7,82	2,25

Формула изобретения

Способ очистки водных растворов от железа(III), включающий анализируемый раствор железа(III) и раствор антипирина, отличающийся тем, что железо(III) из водного раствора осаждают в твердую фазу двухфазной системы вода - минеральная кислота - антипирин - перхлорат натрия, вводят в стеклянную пробирку пробу, подкисляют хлороводородной или серной кислотой из расчета создания концентрации ионов водорода 0,1-0,2 моль/л в конечном объеме 20,00 мл, затем равные объемы по 5,00 мл водных растворов 0,4 М антипирина и 2М перхлората натрия разбавляют дистиллированной водой до 15,00 мл, затем пробирку плотно закрывают пробкой,

интенсивно встряхивают в течение 10 минут, отстаивают при комнатной температуре, отфильтровывают от осадка очищенный от железа(III) маточный раствор.

5

10

15

20

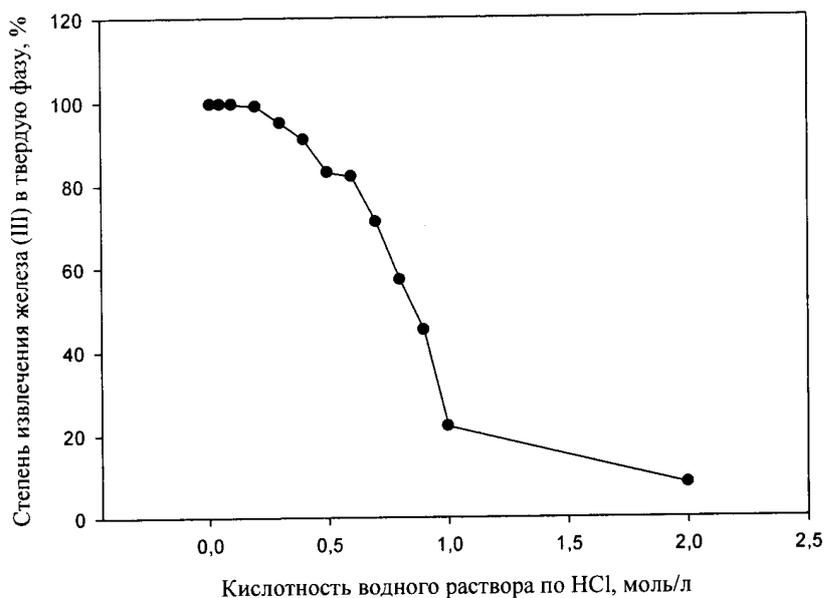
25

30

35

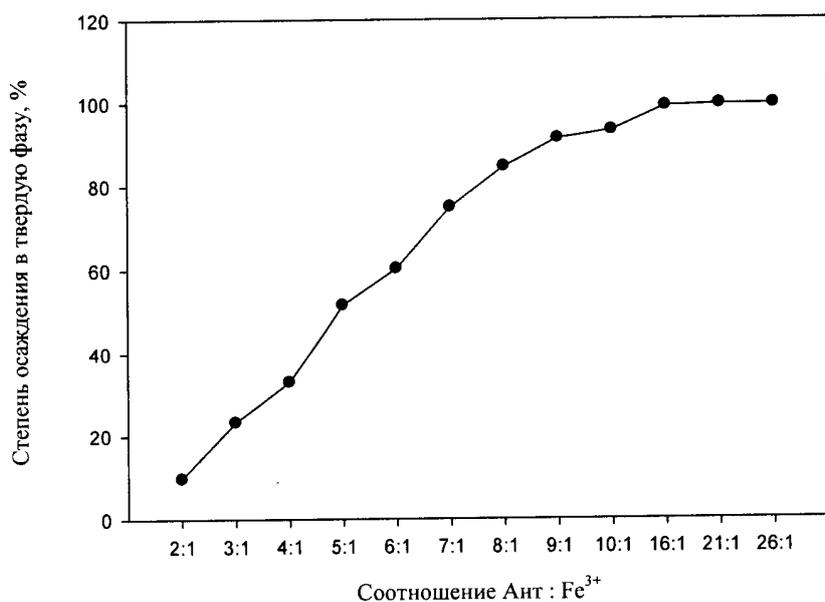
40

45



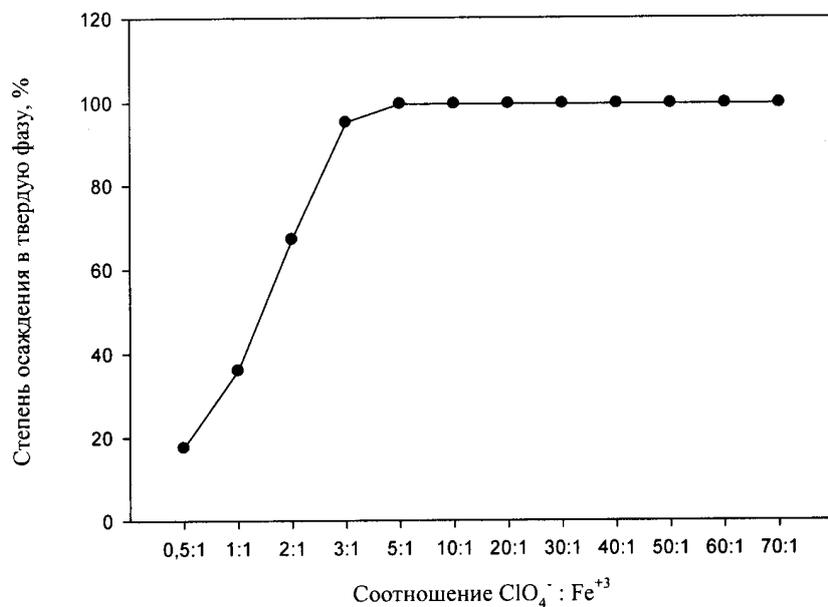
Зависимость степени осаждения железа(III) из водного перхлоратного раствора от кислотности: $2 \cdot 10^{-4}$ моль Fe^{3+} , $4,25 \cdot 10^{-3}$ моль антипирина, $1 \cdot 10^{-2}$ моль NaClO_4 , общий объем системы 20,00 мл.

Рис. 1



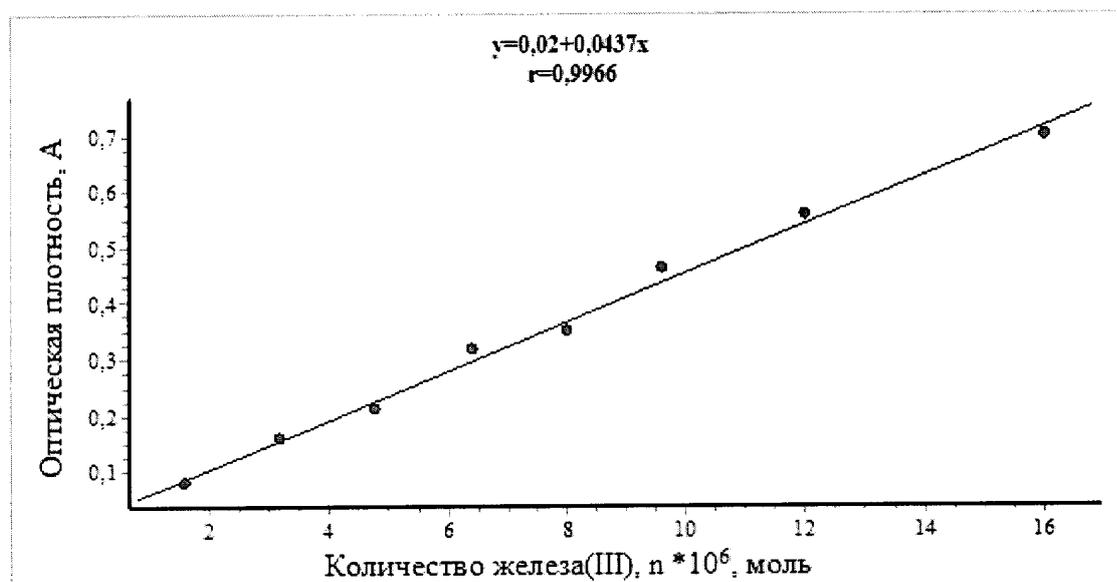
Зависимость степени осаждения железа(III) из водного перхлоратного раствора от соотношения Ант: Fe^{3+} ; $2 \cdot 10^{-4}$ моль Fe^{3+} , 0,1 МНCl, $1 \cdot 10^{-2}$ моль NaClO_4 , общий объем системы 20,00 мл.

Рис. 2



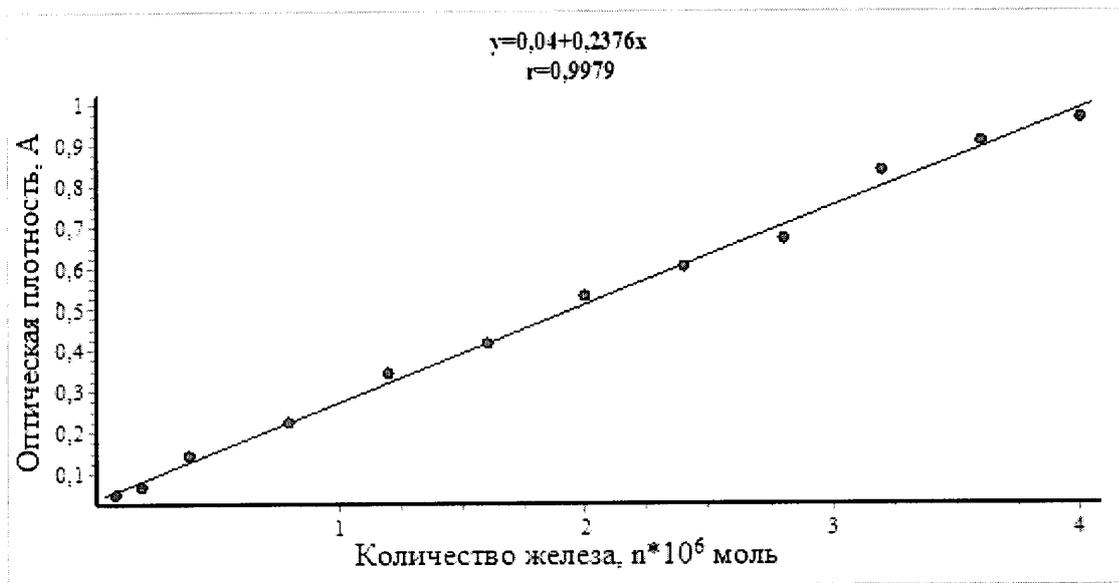
Зависимость степени осаждения железа(III) из водного перхлоратного раствора от соотношения $\text{ClO}_4^- : \text{Fe}^{3+}$; $2 \cdot 10^{-4}$ моль Fe^{3+} , 0,1 МНСl, $4,25 \cdot 10^{-3}$ моль антипирина, общий объем системы 20,00 мл.

Рис. 3



Зависимость оптической плотности пропиленкарбонатного раствора от исходного количества железа(III)

Рис. 4



Зависимость оптической плотности пропиленкарбонатного раствора с добавлением тиоцианата натрия от исходного количества железа(III); 0,50 мл 7 М раствора NaSCN, общий объем 20,00 мл

Рис. 5