

УДК 662.2-39

О.Ю. Пугаченко, експерт Науково-дослідного експертно-криміналістичного центру при УМВС України у Вінницькій області

Н.О. Загризла, старший експерт Науково-дослідного експертно-криміналістичного центру при УМВС України у Вінницькій області

КРАПЕЛЬНИЙ МЕТОД ВИЯВЛЕННЯ АЛЮМІНІУ У ВИБУХОВИХ РЕЧОВИНАХ, ПІРОТЕХНІЧНИХ СУМІШАХ І ПРОДУКТАХ ЇХ ЗГОРЯННЯ

Вивчено можливість застосування крапельних реакцій для виявлення алюмінію у вибухових речовинах, продуктах згорання вибухових речовин і систем «окисник — відновник» (піротехнічних сумішей). Досліджено вплив елементів, що заважають при виявленні алюмінію, та шляхи їх усунення.

Ключові слова: крапельний метод, алюміній, реагент, фільтрувальний папір, аналітичний ефект.

Изучена возможность применения капельных реакций для определения алюминия во взрывчатых веществах, продуктах сгорания взрывчатых веществ и систем «окислитель — восстановитель» (пиротехнических смесей). Исследовано влияние мешающих элементов при определении алюминия и пути их устранения.

Possibility of application of dripping reactions for determination of aluminium is studied in explosives, combustion products of explosives and systems «oxidant — reductant» (pyrotechnic composition). The influence interfering elements in the determination of aluminium and ways to eliminate them is investigated.

Алюмінієвий порошок — один з тих відновників, що найчастіше використовують під час виготовлення промислових і саморобних систем «окисник — відновник». Алюміній — висококалорійне металеве пальне, що має доволі велику теплотворну здатність. Під час екзотермічної окисно-відновної реакції відбувається відновлення оксиду до металу. Продукти реакції (переважно рідкі шлаки) нагріваються до температури близько 2000 °С. Температура горіння таких сумішей становить 2000—2800 °С, тому алюміній часто використовують для підвищення температури горіння піротехнічних сумішей [1].

Алюміній — елемент, для якого не існує простих і зручних реакцій виділення та визначення [2]. Тому за мету було поставлено розробку та випробування методики виділення і встановлення наявності алюмінію у продуктах згорання вибухових речовин і систем «окисник — відновник» (піротехнічних сумішей). Зважаючи на те, що у практичній діяльності часто доводиться працювати з мікрокількостями

речовин, для встановлення наявності алюмінію доцільно застосовувати крапельні методи дослідження на фільтрувальному папері. Особливості крапельного методу характеризуються так:

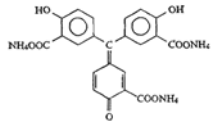
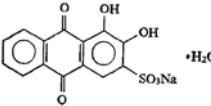
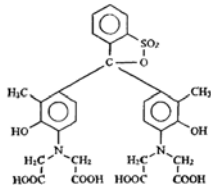
- реакції чіткі, чутливі та характерні;
- потребують у кілька разів менше часу для аналізу порівняно з пробірковим методом аналізу;
- апаратура для крапельного методу доволі примітивна: капіляри, скляні палички, смужки фільтрувального паперу;
- надзвичайно малі витрати реактивів (у десятки разів менше ніж при пробірковому методі), що дає змогу застосовувати високоякісні, дорогі, а тому й рідко застосовувані реактиви;
- за допомогою крапельного методу можна виявляти речовини у кількостях, що в десятки, а то й сотні разів менші, ніж за допомогою пробіркового методу.

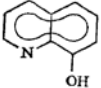
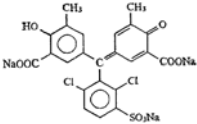
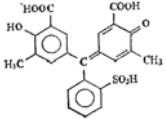
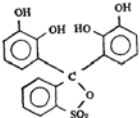
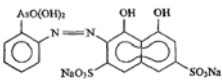
Завдяки успіхам у галузі синтезу кількість органічних реактивів безперервно збільшується. Тому основна складність полягає не у відшукуванні реактиву, а у використанні кращого. Головні критерії, покладені в основу вибору реактиву: чутливість, стабільність продукту реакції, контрастність продукту реакції і вибірковість.

З огляду на зазначене для дослідження було обрано найчутливіші реагенти на алюміній (табл. 1). Вибір ґрунтувався на величині молярного коефіцієнта світлопоглинання комплексу алюмінію з реагентом [3; 4]. Оскільки іон алюмінію Al^{3+} не має хромофорних властивостей (іон алюмінію безбарвний і не утворює забарвлених продуктів з безбарвними реагентами), тому для його визначення застосовують виключно забарвлені реагенти.

Таблиця 1

Найчутливіші реагенти на алюміній

| Реагент | Структурна формула | Мол. маса | Забарвлення реагенту | Забарвлення комплексу з Al^{3+} | ϵ комплексу | λ max, нм | pH |
|------------------------|---|-----------|----------------------|-----------------------------------|----------------------|-------------------|---------------|
| Алюмінон |  | 473,45 | Жовто-бурий | Червоний | $2,0 \cdot 10^4$ | 525 | $4,5 \pm 0,5$ |
| Алізарин С |  | 360,28 | Буро-жовтий | Фіолетово-червоний | $1,6 \cdot 10^4$ | 485 | 4,5 |
| Ксиленоловий оранжевий |  | | Жовтий | Червоний | $2,1 \cdot 10^4$ | 555 | 3,5 |

| | | | | | | | |
|----------------------------|---|--------|-------------------|--------------------|------------------|-----|-------------------------------------|
| 8-Оксихінолін |  | 145,16 | Безбарвний | Жовтий | $7,3 \cdot 10^3$ | 390 | $5,5 \pm 1$ або $9,5 \pm 1,5$ |
| Хрома-зурол S |  | 604,51 | Оранжево-червоний | Червоно-фіолетовий | $5,2 \cdot 10^4$ | 545 | 5,7-5,8 |
| Еріохромціанін R |  | 536,34 | Оранжевий | Червоно-фіолетовий | $6,5 \cdot 10^4$ | 535 | 6,0-6,2 |
| Пірокатехіновий фіолетовий |  | 386,38 | Жовтий | Синій | $6,3 \cdot 10^4$ | 580 | 6,5-7,2 |
| Арсеназо I |  | 592,30 | Рожево-червоний | Червоно-фіолетовий | $1,2 \cdot 10^4$ | 575 | 5,1-5,8 |

8-Оксихінолін як реагент на іон Al^{3+} до уваги не взято, зважаючи на те, що реакція з ним порівняно менш чутлива, а також тому, що цей реактив, крім алюмінію, взаємодіє з великою кількістю іонів зі схожим аналітичним ефектом, що призводить до необхідності застосування низки комплексантів, які не можуть не позначитися на чутливості методу [5].

Також під час дослідження було встановлено, що арсеназо I надає забарвлення з алюмінієм, яке візуально слабко відрізняється від забарвлення самого реагенту, і контрастна реакція відбувається лише з його великими кількостями, тому він не може бути використаний для визначення малих кількостей Al^{3+} , а більш придатний для його фотометричного визначення [6].

З метою визначення кращого реагенту на алюміній було проведено визначення чутливості із розчинами солей алюмінію відомих концентрацій, для чого було приготовлено розчини сульфату калію-алюмінію з концентраціями 100, 10, 1 та 0,1 мкг/мл Al^{3+} . Для дослідження взято об'єми рідин по 2 мкл, що у перерахунку становить відповідно 0,2, 0,02, 0,002 та 0,0002 мкг Al^{3+} у досліджуваному зразку (табл. 2).

Таблиця 2

Аналітичний ефект реакцій з алюмінієм

| Реагент | Аналітичний ефект при кількості алюмінію, мкг | | | |
|------------|---|------------------------|------------------------|--------|
| | 0,2 | 0,02 | 0,002 | 0,0002 |
| Алізарин С | Рожева пляма | Фіолетово-рожева пляма | Рожево-фіолетова пляма | — |
| Алюмінон | Червона пляма | Рожево-буре кільце | — | — |

| | | | | |
|----------------------------|-----------------|--|-------------------------|------------------------|
| Еріохромціанін R | Фіолетова пляма | Фіолетове кільце | Світло-фіолетове кільце | — |
| Ксиленоловий оранжевий | Червона пляма | Світло-червона пляма (при нагріванні або витримці 1 год) | — | — |
| Пірокатехіновий фіолетовий | Синя пляма | Синє кільце | Блакитне кільце | Світло-блакитне кільце |
| Хромазуrol S | Фіолетова пляма | Фіолетове кільце | Світло-фіолетове кільце | — |

Методики досліджень

1. З еріохромціаніном R, хромазуrolом S і пірокатехіновим фіолетовим

На смужку фільтрувального паперу наносили краплю 10-процентного розчину амонію хлориду і підсушували. Потім наносили (шляхом кількарязового дотикання капіляра до паперу) та підсушували 2 мкл стандартного розчину солі алюмінію, після чого смужку поміщали до камери з аміаком на 30—40 с. Потім наносили розчин одного з реагентів (0,02-процентний розчин еріохромціаніну; 0,02-процентний розчин пірокатехінового фіолетового; 0,01-процентний розчин хромазуrolу) і спостерігали аналітичні ефекти (рис. 1).

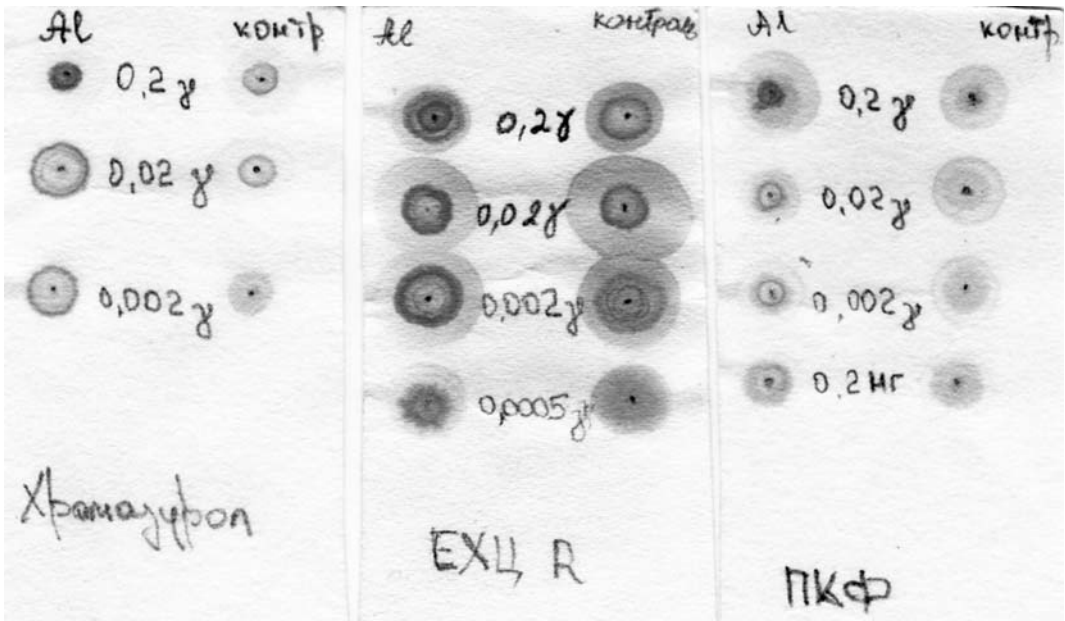


Рис. 1. Аналітичний ефект реакцій стандартних розчинів солей алюмінію з хромазуrolом S, еріохромціаніном R і пірокатехіновим фіолетовим

2. З алюмінієм

На смужку фільтрувального паперу наносили краплю ацетатного буферу (рН 4,5—5,0), після чого наносили (шляхом кількарязового дотикання капіляра до паперу) та підсушували 2 мкл стандартного розчину солі алюмінію. Потім наносили 0,1-процентний розчин алюмінію і спостерігали аналітичний ефект (рис. 2).

3. З алізарином

На смужку фільтрувального паперу наносили (шляхом кількарязового дотикування капіляра до паперу) та підсушували 2 мкл стандартного розчину солі алюмінію, поміщали до камери з аміаком на 30—40 с. Потім наносили краплю 0,05-процентного розчину алізарину і знову поміщали до камери з аміаком на 30—40 с, після чого смужку діставали і злегка підігрівали для руйнування аміачної солі алізарину та спостерігали аналітичний ефект (рис. 2).

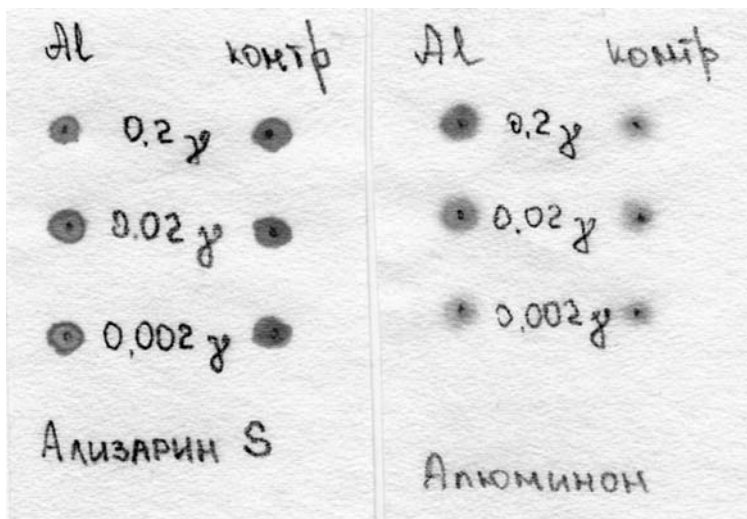


Рис. 2. Аналітичний ефект реакцій стандартних розчинів солей алюмінію з алізарином S і алюмініном

4. З ксиленоловим оранжєвим

На смужку фільтрувального паперу наносили (шляхом кількарязового дотикування капіляра до паперу) та підсушували 2 мкл стандартного розчину солі алюмінію. Потім накладали краплю ацетатного буферного розчину з $\text{pH} \approx 3,5$, після чого смужку злегка підігрівали і спостерігали появу забарвлення.

Під час усіх досліджень паралельно проводили контрольні досліди, за якими додавали всі реагенти в тій самій послідовності, за винятком стандартного розчину солі алюмінію.

Для подальшого дослідження було підготовлено модельний зразок, що складався із суміші алюмінієвого порошку (пудри), свинцевого сурику та залізного сурику, який у подальшому було поміщено до паперового циліндра і спалено. Попіл і продукти згоряння досліджували на наявність алюмінію.

Оскільки алюмінієвий порошок застосовують у суміші з низкою речовин неорганічної природи, постає питання відділення алюмінію від елементів (свинцю, заліза, барію тощо), що заважають, для чого застосовано методи осадження [7].

Так, свинець і залізо (попередньо відновлене за допомогою гідроксиламіну чи аскорбінової кислоти до двовалентного стану) осаджували сульфідом, барій і стронцій — сульфатом.

Зразок досліджуваної речовини масою 5—7 мг випарювали з 0,2 мл концентрованої хлоридної кислоти до сухого залишку. До отриманого сухого залишку додавали 1 мл 0,5 н. хлоридної кислоти та 0,1 мл 0,1 н. сульфатної кислоти, після

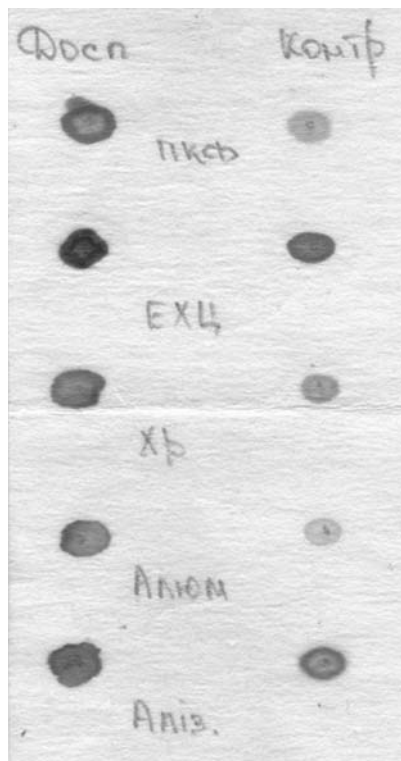


Рис. 3. Результати дослідження модельного зразка термітної суміші

Замість хлориду гідроксиламіну можна використовувати 3—4 краплі 10-процентного розчину аскорбінової кислоти. Це не змінює подальшого процесу аналізу.

Паралельно було підготовлено суміш солей свинцю(II) та заліза(III) (без додавання солі алюмінію) і проведено дослідження на всіх стадіях. Ця суміш дала негативний результат на алюміній, що свідчить про ефективність запропонованих методів виділення з розчину іонів, що заважають (рис. 4).

У вибухових речовинах і піротехнічних сумішах можливе одночасне застосування разом з алюмінієм також магнію, цинку та цирконію. Магній і цинк дуже відрізняються за своїми аналітичними характеристиками від алюмінію [6; 8], а цирконій дає реакції, схожі з алюмінієм [9], тому доцільно визначити вплив цих елементів на виявлення алюмінію з пірокатехіновим фіолетовим.

Для визначення впливу магнію, що заважає, було підготовлено розчин сульфату магнію з концентрацією 10 мг/мл Mg^{2+} . 2 мкл цього розчину (що відповідає 20 мкг магнію в досліджуваному зразку) було досліджено в повному обсязі.

чого додавали 2—3 краплі 10-процентного розчину хлориду гідроксиламіну, 1 краплю 10-процентного розчину натрій сульфіді і фільтрували. Залишок на фільтрі промивали за допомогою 0,5 мл 0,5 н. HCl, фільтрати об'єднували. Одержаний фільтрат упарювали при нагріванні до стану вологих солей, після чого додавали 1 краплю води і проводили дослідження на алюміній за описаними методиками. Слід зазначити, що у разі, якщо у фільтраті спостерігається утворення жовтого осаду елементарної сірки, то до фільтрату додають 5—6 крапель концентрованої нітратної кислоти, випарюють до стану вологих солей і продовжують дослідження як описано вище, спостерігаючи аналітичні ефекти (рис. 3).

Можна також запропонувати інший спосіб пробопідготовки шляхом нагрівання з концентрованою сульфатною кислотою: до 5—7 мг досліджуваної речовини додати 1 краплю концентрованої сульфатної кислоти і нагріти до появи густих білих парів, після чого додати 1 мл води, 2—3 краплі 10-процентного розчину хлориду гідроксиламіну, 1 краплю 10-процентного розчину натрійсульфіді та досліджувати, як описано вище.

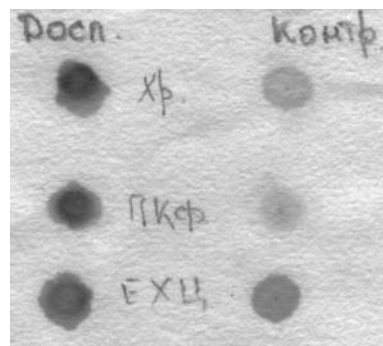


Рис. 4. Результат дослідження модельного зразка без алюмінію

Паралельно проведено дослід зі зразком суміші, яка містила 20 мкг магнію та 0,002 мкг алюмінію.

Під час проведеного дослідження було встановлено, що у зразку, який містив лише 20 мкг магнію, характерного для алюмінію аналітичного ефекту не спостерігали. У випадку дослідження суміші, що містила 20 мкг магнію та 0,002 мкг алюмінію, спостерігали появу блакитного кільця, що є характерним для алюмінію.

Для визначення впливу цинку було підготовлено розчин солі цинку. Як з'ясувалося, металевий цинк і його солі, що є у продажу, містять домішки алюмінію, які помітні під час проведення дослідження. Тому для проведення дослідження було взято цинк металевий марки ЦВ00 чистотою 99,997 % із вмістом алюмінію не більше 0,00001 % і виготовлено розчини його солі із вмістом цинку 10 мг/мл та 1 мг/мл. По 2 мкл цих розчинів, що становлять відповідно 20 та 2 мкг цинку в досліджуваному зразку, було досліджено в повному обсязі. Паралельно було проведено досліді зі зразками суміші, які містили по 0,002 мкг алюмінію та відповідно 20 мкг і 2 мкг цинку.

У результаті дослідження встановлено, що 20 мкг цинку дають світло-блакитну пляму, яка заважає визначенню 0,002 мкг алюмінію, але у випадку, коли 2 мкг цинку не заважають, алюміній дає чіткий аналітичний ефект.

Слід зазначити, що цирконій у нанограмових кількостях у досліджуваному зразку заважає визначенню алюмінію, оскільки дає пляму малиново-фіолетового кольору, на фоні якої визначення алюмінію стає практично неможливим, а отже, його наявність слід виявляти шляхом проведення реакції з арсеназо III в солянокислому середовищі. Для цього на смужку фільтрувального паперу слід послідовно нанести досліджуваний розчин, краплю концентрованої хлоридної кислоти та краплю 0,05-процентного водного розчину арсеназо III. За наявності цирконію відбувається зміна забарвлення індикатора з малиново-червоного на сіро-зелене забарвлення комплексу.

Отже, під час проведення досліджень вивчено поріг визначення алюмінію для найчутливіших реагентів, підібрано оптимальні умови досліджень, розроблено методи пробопідготовки та відокремлення елементів, що заважають (рис. 5).

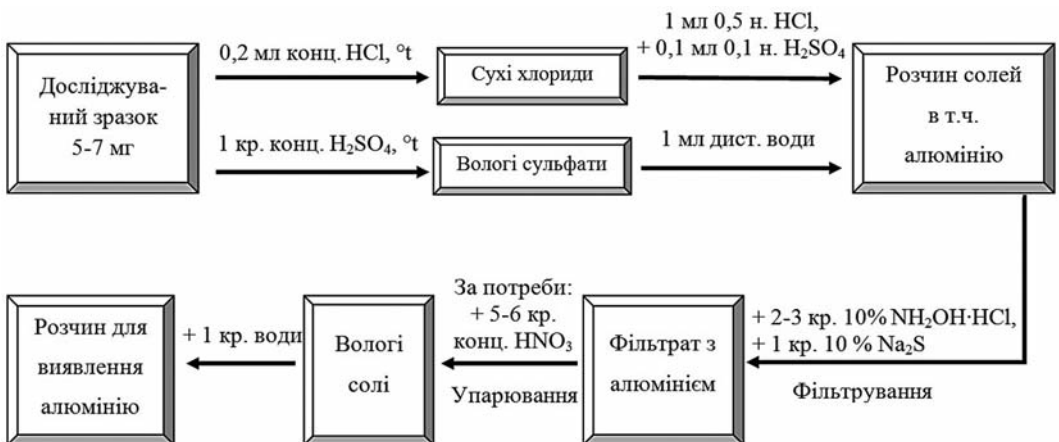


Рис. 5. Схема пробопідготовки досліджуваного зразка

Результати аналізу підтверджено на модельному зразку термітної суміші та зразку, який містить лише іони, що заважають, без алюмінію. Встановлено, що пірокатехіновий фіолетовий, еріохромціанін R та хромазуол S — найбільш чутливі реагенти. Пірокатехіновий фіолетовий дає найбільш чутливу та контрастну реакцію на іон алюмінію. Крім того, встановлено, що 104-кратні кількості магнію та 103-кратні кількості цинку не заважають визначенню 0,002 мкг алюмінію з пірокатехіновим фіолетовим, цирконію ж не повинно бути в досліджуваному зразку. Зазначені реагенти за описаними методиками можуть бути рекомендовані для встановлення наявності алюмінію у продуктах згоряння вибухових речовин і систем «окисник — відновник» (піротехнічних сумішей).

Список використаної літератури

1. *Химическая энциклопедия* : в 5 т. / [гл. ред. Зефилов Н.С.]. — М. : Большая Российская энцикл., 1995. — Т. 4 : Полимерные — Трипсин. — 639 с.
2. *Сендел Е.* Колориметрические методы определения следов металлов / Е. Сендел ; пер. с англ. — М. : Мир, 1964. — 903 с.
3. *Тананаев Н.А.* Капельный метод. Качественный анализ неорганических соединений капельным методом / Н.А. Тананаев. — М.-Л. : Госхимиздат, 1954. — 272 с.
4. *Файгль Ф.* Капельный анализ неорганических веществ : в 2 т. / Ф. Файгль, В. Ангер ; пер. с англ. — М. : Мир, 1976. — Т. 1. — 392 с.
5. *Пятницкий И.В.* Маскирование и демаскирование в аналитической химии / И.В. Пятницкий, В.В. Сухан. — М. : Наука, 1990. — 222 с.
6. *Тихонов В.Н.* Аналитическая химия алюминия (Серия «Аналитическая химия элементов») / В.Н. Тихонов. — М. : Наука, 1971. — 266 с.
7. *Практическое руководство по неорганическому анализу* / [Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И.] ; пер с англ. — М. : Химия, 1966. — 1112 с.
8. *Живописцев В.П.* Аналитическая химия цинка (Серия «Аналитическая химия элементов») / В.П. Живописцев, Е.А. Селезнева. — М. : Наука, 1975. — 200 с.
9. *Елинсон С.В.* Аналитическая химия циркония и гафния (Серия «Аналитическая химия элементов») / С.В. Елинсон, К.И. Петров. — М. : Наука, 1965. — 240 с.