

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.4+546.766

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
 ХРОМА (VI) α -НАФТИЛАМИНОМ

С. В. ВАРТАНЯН и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VIII 1975

Разработан экстракционно-фотометрический метод определения хрома (VI) α -нафтиламином (α -НА). Определение возможно как в виннокислой, так и в щавелевокислой средах при pH 2,0—2,5. Взаимодействие хрома (VI) с α -НА каталитически ускоряется в присутствии Mn (II). Экстрагент—изоамиловый спирт. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале 0,18—9,0 мкг Cr (VI)/мл ($\epsilon_{345 \text{ нм}} = 14200 \pm 500$). Хром (VI) взаимодействует с α -НА со стехиометрическим отношением 2:3, образуя нитрозоафталин, окрашенный в сине-фиолетовый цвет. Изучена избирательность определения в присутствии Mg, Ca, Cu, Al, Ni, Mo, Mn, V и Fe. Мешают MnO_4^- , VO_3^- и Fe (III)-ионы. Разработана методика определения хрома в сталях и магнезитном кирпиче. Относительная ошибка от 0,18 до 1,9%.

Рис. 3, табл. 2, библи. ссылок 4.

Согласно литературным данным [1,2], хромат- и бихромат-ионы в виннокислой среде взаимодействуют с α -НА, образуя интенсивное сине-фиолетовое окрашивание. На этом основан экстракционно-фотометрический метод определения хрома (VI) α -НА, где в качестве подходящего экстрагента применяется изоамиловый спирт [3].

Настоящая работа посвящена изучению стехиометрии реакции, протекающей между Cr (VI) и α -НА, выяснению интервала концентраций, в котором наблюдается подчиняемость основному закону фотометрии, изучению влияния сопутствующих элементов, а также разработке методики определения хрома в хромосодержащих образцах. Особое внимание уделено выяснению роли винной кислоты, т. к. в среде минеральных кислот взаимодействия $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -иона с α -НА не наблюдается.

Были сняты спектры поглощения изоамилспиртовых экстрактов образующегося соединения и виннокислого раствора реагента (рис. 1).

Максимум светопоглощения экстракта реагента наблюдается в ультрафиолетовой части спектра. При 400 нм значение его оптической плотности практически равно нулю. Спектр поглощения экстракта соединения имеет два максимума: один—в ультрафиолетовой области (340—345 нм), второй—при 520 нм. В дальнейшем измерения оптической

плотности экстракта соединения проводили при 345 нм, т. е. при длине волны, при которой наблюдается заметное оветопоглощение продукта реакции, а значение оптической плотности экстракта «холостого» сравнительно мало.

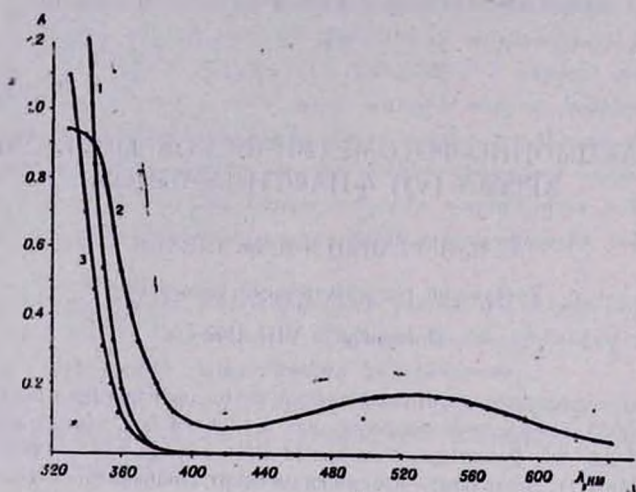


Рис. 1. Спектры поглощения изопропиловых экстрактов: 1 — «холостого» в виннокислой среде; 2 — дифференциальная кривая ($[\text{Cr(VI)}] = 1,33 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л); 3 — «холостого» в щавелевокислой среде ($b = 0,5$ см).

Изучены условия, оптимальные для экстракции образующегося соединения. Практически полное извлечение соединения, а также достижение максимального и постоянного значения оптической плотности экстракта наблюдается при $1 \cdot 10^{-5} - 1,70 \cdot 10^{-5}$ М концентрации реагента и $1 \cdot 10^{-3} - 1,7 \cdot 10^{-3}$ М концентрации винной кислоты в водной фазе (рН 2–2,5).

Образующееся окрашенное соединение практически полностью переходит в органическую фазу однократной экстракцией при встряхивании в течение 0,5 мин.

Экстрагирование осуществимо и из водной фазы, в 4 раза превосходящей по объему ($V_{\text{вод}} = 20$ мл, $V_{\text{орг}} = 5$ мл). При этом сохраняется максимальное значение оптической плотности и при извлечении в органическую фазу одновременно достигается концентрирование исходного раствора.

Реакция в водной фазе идет медленно и для достижения максимальной интенсивности окраски необходимо перед экстракцией ждать 20 мин. Оптическая плотность экстрактов постоянна в течение 30 мин.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале 0,18–9,0 мкг Cr(VI)/мл ($\varepsilon_{345 \text{ нм}} = 14200 \pm 500$). Молярное отношение реагирующих веществ было определено методами изомольных серий и сдвига равновесия (рис. 2,3).

Из рисунков видно, что Cr(VI) и $\alpha\text{-HA}$ взаимодействуют в отношении 2:3, образуя нитрозосоединение с характерным сине-фиолетовым окрашиванием.

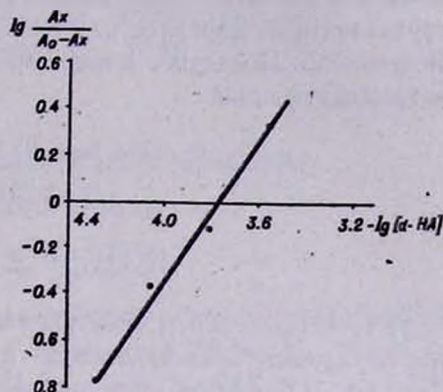
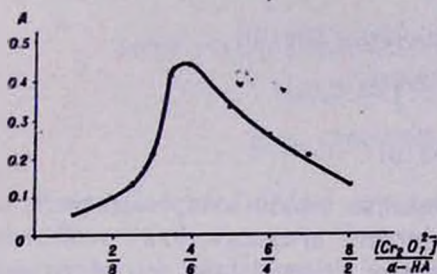
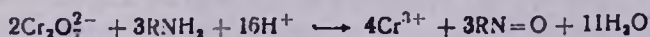


Рис. 2. Определение соотношения реагирующих компонентов ($\text{Cr(VI)} : \alpha\text{-HA}$) методом изомольных серий ($[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\alpha\text{-HA}] = 1,75 \cdot 10^{-4} \text{ M}$).

Рис. 3. Определение соотношения реагирующих компонентов ($\text{Cr(VI)} : \alpha\text{-HA}$) методом сдвига равновесия.

В оптимальных для определения Cr(VI) условиях изучено влияние некоторых ионов на избирательность исследуемой реакции (табл. 1).

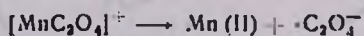
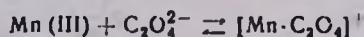
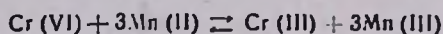
Таблица 1
Избирательность экстракционно-фотометрического определения хрома $\alpha\text{-HA}$ в виннокислой среде

И о н	$K = \frac{[\text{ион}]}{[\text{Cr(VI)}]}$
Mg^{2+}	120
Ca^{2+}	60
Cu^{2+}	30
Al^{3+}	15
Ni^{2+}	15
Mo^{5+}	5

* Мешают перманганат-, ванадат- и Fe^{3+} -ионы.

С целью выяснения роли винной кислоты были применены и другие органические кислоты, как содержащие окси-группу, так и без нее. Установлено, что реакция с равным успехом протекает в присутствии уксусной, бензойной, фталевой, а также щавелевой кислот, но с различной

скоростью. Тот факт, что взаимодействие Cr (VI) с $\alpha\text{-НА}$ возможно только в присутствии органических кислот, наводит на мысль, что окислителем для $\alpha\text{-НА}$ является не $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионы, а продукт окисления органической кислоты тем же бихроматом. Косвенным доказательством такого предположения является ускорение реакции в присутствии Mn(II) и завершение ее за 5 мин. вместо 20. Согласно некоторым авторам [4], двухвалентный марганец катализирует процесс окисления оксикислот бихроматом. Последнее можно представить в виде следующих последовательных реакций:



Затем были сняты спектры поглощения изоамилопиртовых экстрактов образующегося соединения и реагента в присутствии щавелевой кислоты. Полученные спектры совпадают со спектрами, приведенными на рис. 1, за исключением «холостого», оптическая плотность которого при эффективной длине волны ($\gamma = 345 \text{ нм}$) почти в 2 раза меньше, чем в винюкислой среде (рис. 1, кр. 3).

Установлено, что в оксалатной среде определению хрома (VI) $\alpha\text{-НА}$ не мешают 15-кратный избыток Fe^{3+} и 2270-кратный избыток Mg^{2+} . Таким образом, определение Cr (VI) $\alpha\text{-НА}$ более целесообразно проводить в щавелевокислой среде в присутствии Mn (II) , позволяющего немного ускорить ход определения.

Разработана методика определения хрома в сталях и магнезитном кирпиче.

Ход определения. Навеску стали или кирпича растворяют серной кислотой (1:5), Cr (III) окисляют до Cr (VI) персульфатом аммония (в присутствии AgNO_3), предварительно доводя кислотность раствора до $\text{pH } 1\text{--}2$. После удаления избытка окислителя разлагают MnO_4^- добавлением конц. HCl по каплям до исчезновения малиновой окраски. Fe^{3+} осаждают аммиаком, избыток NH_4OH удаляют кипячением и разбавляют раствор до определенного объема. К аликвотной части раствора добавляют 1 мл реактива (в случае кирпича оксалатный раствор), разбавляют до 20 мл водой и экстрагируют через 20 мин. 5 мл изоамилового спирта, встряхивая 0,5 мин.

Измеряют оптическую плотность экстракта по сравнению с «холостым» при $\lambda = 345 \text{ нм}$ (при анализе стали) и $\lambda = 520 \text{ нм}$ (при анализе кирпича). Содержание хрома определяют по калибровочному графику. Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения хрома в сталях и кирпиче α -НА (n=4)

П р о б а	Содержание Cr в стан- дарте, %	Найдено Cr α -НА, %	Отн. ошибка, %
Сталь № 337	0,723	0,737	+1,9
Сталь № 391a	10,850	10,866	+0,18
Магнезитный кирпич № 82	0,164	0,165	+0,61

ՔՐՈՄ (VI)-Ի ԷՔՍՏՐԱԿՏԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
 α -ՆԱՖԹԻԼԱՄԻՆՈՎ

Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Վ. Մ. ԹԱՐԱՅԱՆ

Մշակված է քրոմ (VI)-ի որոշման էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ եղանակ α -նաֆթիլամինով: Որոշումը հնարավոր է ինչպես զինեթթվային, այնպես էլ օքսալաթթվային միջավայրում, որտեղ pH 2,0—2,5: Քրոմ (VI)-ի և α -նաֆթիլամինի միջև ընթացող ռեակցիան կատալիտիկորեն արագանում է Mn(II)-ի ներկայությամբ:

էքստրագենտն իզոամիլսպիրտն է: Ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկման սահմաններն են 0,18—9,0 մկր Cr(VI)/մլ ($\varepsilon_{343 \text{ н.м}} = 14200 \pm 500$): Քրոմ (VI)-ը փոխազդում է α -նաֆթիլամինի հետ 2:3 մոլային հարաբերությամբ: Ուսումնասիրված է ռեակցիայի ընտրողականությունը Mg(II), Ca(II), Cu(II), Al(III), Ni(II), Mo(V), Mn(VII), V(V) և Fe(III) ներկայությամբ: Խանգարում են MnO₄⁻, VO₃⁻ և Fe(III) իոնները: Մշակված է քրոմի որոշման մեթոդի մասնակից պայմաններում և մագնեզիտային աղյուսում: Հարաբերական սխալը 0,18—1,9% սահմաններում է:

EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF Cr(VI)
 WITH α -NAPHTHYLAMINE

S. V. VARTANIAN and V. M. TARAYAN

Cr(VI) can be determined by the extraction-photometric method with α -naphthylamine in tartratic and oxalic acid mediums. It has been shown that the presence of Mn(II) speeds up the reaction. It has been shown, that Cr(VI) and α -naphthylamine react in 2:3 mol ratio.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. N. Van-Eek, Chem. Weekblad, 12, 6 (1965).
2. З. М. Лейбов, ЖПХ, 10, 388 (1937).
3. В. Н. Полянский, Сб. тр. Моск. веш. металлург. ин-та, 2, 253, 1957.
4. T. J. Kemp, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1964, 3193.