

7. Рубинштейн А. М., Афанасьев В. А. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1956, № 6, с. 1294.
8. Дубинин М. М. — ЖФХ, 1956, т. 30, № 7, с. 1652.
9. Дубинин М. М., Катаева Л. И., Улин В. И. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, № 1, с. 38.
10. Григорян Г. Г. — Исследование адсорбции α -ацетиленовых карбинолов на окисных катализаторах методами ИКС, калориметрии и квантохимических расчетов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1981, 154 с.
11. Градус Л. Я. — Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии. М., Химия, 1979, с. 87.
12. Лазарев А. Н. — Колебательные спектры и строение силикатов. Л., Наука, 1968.
13. Лазарев А. Н., Миргородский А. П., Игнатьев И. С. — Колебательные спектры сложных окислов. Л., Наука, 1975.
14. Щукин Е. Д. — Кив. и кат., 1965, т. 6, № 4, с. 641.

Армянский химический журнал, т. 43, № 7, стр. 442—447 (1990 г.)

УДК 542.61+546.766+543.3+666.3:

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА РОДАМИНОМ С В ПРОМСТОКАХ, ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ

Ж. М. АРСТАМЯН и Р. С. ҚАРИНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 IX 1989

Изучено взаимодействие хрома (VI) с основным красителем родамином С в сернокислой среде. Установлены оптимальные условия экстракции: кислотность водной фазы, концентрация красителя, подчиняемость основному закону фотометрии, избирательность экстракции и т. д. Метод применен для определения хрома в промстоках гальванического производства, в почве и горохе.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 11.

Современная служба контроля предъявляет высокие требования к методам определения содержания токсичных элементов и веществ в объектах окружающей среды. Хром—необходимый микроэлемент, участвующий в углеводном обмене, однако в повышенных количествах, особенно хром (VI), токсичен [1]. Для решения проблем анализа объектов окружающей среды в настоящее время привлекается большое число физических и физико-химических методов. Литературные данные по определению микроколичеств хрома немногочисленны.

Так, для определения хрома в почвах применяется рентгенфлуоресцентный метод. При содержании хрома 50 мг/кг относительное стандартное отклонение (Sr) составляет $\pm 0,2$ [2]. Наиболее перспективным является нейтронно-активационный анализ не только для определения хрома, но и для комплексного исследования химического состава почв и растений [3]. Предел обнаружения (PrO) хрома составляет $2 \cdot 10^{-5}\%$ [4]. Для проведения одновременного многокомпонентного анализа микроэлементов рекомендуется атомно-эмиссионный

метод ($\text{PrO} = 1 \cdot 10^{-6}\%$, $\text{Sr} = 15$) определения хрома в растениях [5]. Метод дифференциальной импульсной полярографии с предварительным концентрированием хрома на коллекторе $\text{Al}(\text{OH})_3$ применен для определения микроколичеств хрома в сточных водах и промышленных растворах флотации [6], ($\text{PrO} = 0,01 \text{ мкг/мл}$). Описан низкотемпературный люминесцентный метод определения хрома в сточных водах. Метод отличается высокой чувствительностью ($\text{PrO} = 0,0001 \text{ мкг/мл}$) и специфичностью [7]. Преимущества инструментальных методов—низкий порог обнаружения, высокая селективность, точность и экспрессивность анализа. Однако требуется сложная аппаратура, малодоступная для производственных лабораторий.

Для определения хрома в почвах, растениях [8] и в промстоках [9—11] ранее нами был применен экстракционно-фотометрический метод с использованием основных красителей трифенилметанового ряда.

Настоящее сообщение посвящено изучению возможности применения красителя ксантенового ряда родамина С (РС) для определения микроколичеств хрома в указанных объектах.

Экспериментальная часть

Раствор хрома (VI) готовили по точной навеске $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (высушенного при 140°) растворением в воде. Навеску препарата красителя марки «для микроскопии» растворяли в воде. Оптическую плотность экстрактов измеряли на спектрофотометре «СФ-16», а рН растворов—на потенциометре «ЛПУ-01» со стеклянным электродом.

Предварительными опытами было установлено, что в сернокислой среде хром (VI) с катионом РС образует ионный ассоциат. Из испытанных экстрагентов наиболее эффективной оказалась смесь хлороформа с толуолом (2:1). Оптическая плотность «холостого опыта» равна нулю. Максимум светопоглощения наблюдается при длине волны $\lambda = 550\text{—}555 \text{ нм}$. Хром (VI) практически полностью извлекается однократной экстракцией из рН от 0,6 до 0,5 и по H_2SO_4 растворов (рис. 1) в присутствии $1,2 \cdot 10^{-4}\text{—}2,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ красителя. Экстракционное равновесие создается в течение 1 мин. Методом повторной экстракции определен фактор извлечения: $R = 0,97$. Оптическая плотность экстрактов сохраняется постоянно в течение 24 ч. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при концентрациях хрома 0,4—5,0 мкг/мл . На основании данных калибровочного графика рассчитан средний молярный коэффициент погашения $\bar{\epsilon}_{\lambda=554} = 47500 \pm 500$. Определению 2 мкг хрома не мешают: $1,3 \cdot 10^4$ -кратные количества Са; $2,3 \cdot 10^4$ -кратные Ni, Mg; $3,6 \cdot 10^3$ -кратные Pb, Ce (IV), $6,6 \cdot 10^2$ -кратные Co, NO_3^- ; $2,6 \cdot 10^2$ -кратные Zn, Mn, 60-кратные Cu, Se (III). Мешают галлий, олово, железо.

Методами Асмуса (рис. 2, А) и сдвига равновесия (рис. 2, Б) установлено, что мольное отношение хрома (VI) к катиону красителя в ионном ассоциате равно 1:1. Состав ионного ассоциата можно представить так: $[\text{PC}]^+[\text{HCrO}_4]^-$.

Разработанная нами на основании полученных данных методика применена для определения хрома в промстоках гальванического производства, а также в почве на территории завода и в горохе.

При определении хрома в промстоках проводили контроль оставшегося в воде хрома (VI) после очищения сбросных вод от хрома (VI) восстановлением его до хрома (III) бисульфитом натрия.

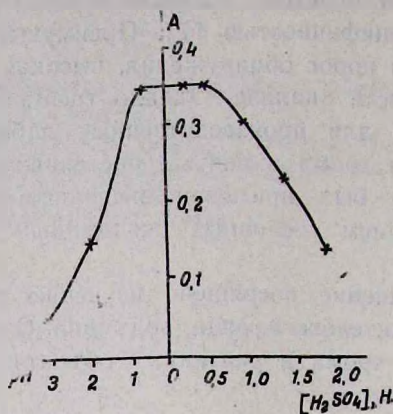


Рис. 1. Зависимость оптической плотности экстрактов ионного ассоциата хрома V) с РС от концентрации серной кислоты: $[Cr(VI)] = 3.84 \cdot 10^{-5} M$, $b = 0,3 \text{ см.}$, $\lambda = 554 \text{ нм.}$

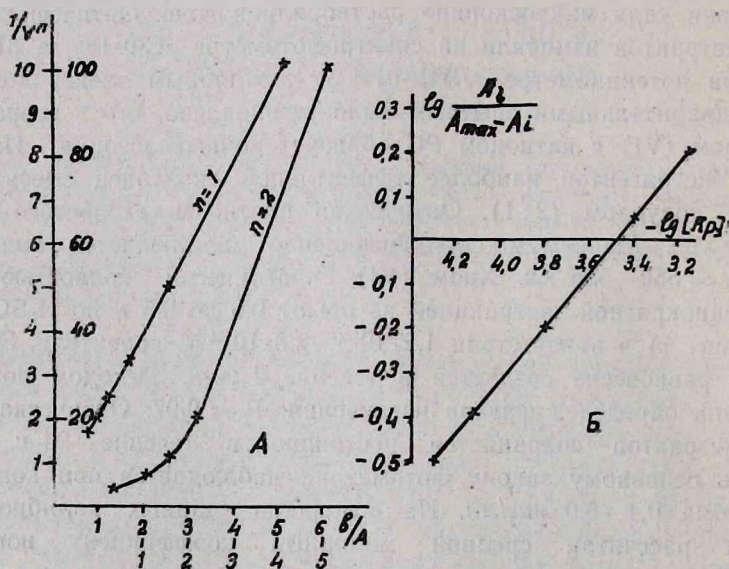


Рис. 2. Определение мольного отношения аниона хрома (VI) и катиона красителя в ионном ассоциате: А — методом прямой линии Асмуса, Б — методом сдвига равновесия.

В загрязненной почве хром находится в состояниях окисления: 3+ и 6+. Сначала определяли хром (VI) в отсутствие окислителя после разделения его от мешающих ионов методом соосаждения на коллекторе Fe(OH)₃ [11], затем в другой аликвотной части определяли сум-

марное содержание хрома в виде хрома (VI). Окисление хрома (III) проводили перекисью водорода в щелочном растворе [8]. Концентрацию хрома (III) устанавливали по разности.

В горохе определяли суммарное содержание хрома в виде хрома (VI) после предварительного окисления.

Определение хрома в проточках. Пробу воды (50 мл) упаривают досуха, остаток растворяют в 0,25 н серной кислоте, раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавляют до метки 0,25 н H_2SO_4 .

В делительной воронке к аликвотной части раствора (1 мл) добавляют 3,5 мл 0,25 н H_2SO_4 , 0,5 мл 0,1% раствора РС, 5 мл смеси хлороформа с толуолом 2:1. После минутного встряхивания отделяют и измеряют оптическую плотность при длине волны $\lambda = 554$ нм, $b = 0,3$ см, на спектрофотометре «СФ-16». Результаты приведены в таблице.

Таблицы

Определение хрома в проточках, почве и горохе.

Правильность результатов анализа. Проверка методом добавок ($P = 0,95$; $n = 6$).

Объект	Ион	Хром, мкг		\bar{C}_x , мкг	$t_{Sr} \cdot 10^{-2}$	$\bar{C}_x \pm t_{\alpha} \frac{S}{\sqrt{n}}$, мкг
		введено	найдено			
Проточки	Cr (VI)	—	2,5	4,8	3,33	4,8 \pm 0,17
		5,0	7,3			
	Cr (VI)	—	2,7	2,05	1,8	2,05 \pm 0,04
		2,0	4,75			
Почва	Cr (III)	—	—	4,35	0,8	4,35 \pm 0,05
		4,0	4,35			
Горох	Cr (VI)	—	—	2,07	0,63	2,07 \pm 0,015
		2,0	2,07			

Определение хрома в почве. Навеску почвы (5 г) прокалывают в муфельной печи 1,5—2 ч при температуре красного каления (500°) в фарфоровой чашке. Охлаждают, добавляют 10 мл HCl (пл. 1,18) и 10 мл HNO₃ (пл. 1,40). Раствор упаривают досуха на водяной бане, к остатку приливают 10 мл 0,25 н H_2SO_4 , нагревают, фильтруют и в мерной колбе (25 мл) доливают до метки 0,25 н H_2SO_4 (колба 1).

Определение хрома (VI). К раствору почвы (10 мл, колба 1) добавляют 300 мг Fe (III), 0,5 г NH₄Cl, раствор нагревают до 70—80°, приливают по каплям NH₄OH до pH 8—9. Осадок фильтруют (белая лента), к раствору добавляют 0,25 н H_2SO_4 до кислой реакции, раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и доливают до метки 0,25 н H_2SO_4 (колба 2).

В делительной воронке к аликвотной части раствора (2 мл колба 2) добавляют 2,5 мл 0,25 н H_2SO_4 , 0,5 мл 0,1% раствора РС, продолжают определение хрома (VI) по вышеописанной методике.

Определение суммарного содержания хрома. Раствор почвы (10 мл, колба 1) упаривают досуха (в фарфоровой чашке). Приливают 5—7 мл 1 М раствора NaOH, 2—3 мл 3% раствора H₂O₂. Раствор нагревают до 70—80°, оставляют на кипящей бане 10—15 мин*. Для удаления избытка окислителя H₂O₂ раствор упаривают досуха, приливают 5—7 мл воды, снова выпаривают досуха (полноту удаления H₂O₂ проверяют KMnO₄). Сухой остаток растворяют в 0,25 н серной кислоте и в мерной колбе (25 мл) доливают до метки 0,25 н H₂SO₄ (колба 3).

В делительной воронке к аликвотной части раствора (2 мл, колба 3) приливают 2,5 мл 0,25 н H₂SO₄, продолжают определение хрома (VI) по вышеописанной методике. Результаты приведены в таблице.

Определение хрома в горохе. Навеску пробы (5 г) озоляют в кварцевом тигле при 500—600°. Тигель охлаждают, остаток смачивают водой, приливают 2 мл HNO₃ (пл. 1,40). Раствор упаривают, тигель ставят в слабонагретый муфель на 10 мин, охлаждают, к сухому остатку приливают 5—7 мл 1 М раствора NaOH и продолжают определение суммарного содержания хрома по вышеописанной методике. Результаты приведены в таблице.

Разработанный нами метод определения хрома родамином С отличается избирательностью, а по чувствительности уступает красителям трифенилметанового ряда.

ՔՐՈՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՏԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՌՈԴԱՄԻՆ Շ-ՈՎ ԱՐՏԱԴՐԱԿԱՆ ՀՈՍՈՂ ՋՐԵՐՈՒՄ, ՀՈՂՈՒՄ ԵՎ ԲՈՒՅՍԵՐՈՒՄ

ժ. Մ. ԱՌՏԱՄՅԱՆ և Ռ. Ս. ԿԱՐԻՆԱՆ

Առումնասիրված է քսանտենային շարքի ներկանյութ՝ ռոդամին Շ-ի կիրառման հնարավորությունը քրոմի որոշման համար:

Հաստատված են քրոմի (VI) էքստրակցիայի օպտիմալ պայմանները: Առաջացած իոնական ասոցիատը լուծահանվում է քլորոֆորմի և տոլուոլի 2:1 հարաբերությամբ խառնուրդով:

Մեթոդը կիրառվել է գալվանական արտադրամասից հոսող ջրերում, հողում և ուրուի մեջ քրոմը որոշելու համար:

EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF CHROMIUM BY RHODAMINE IN WASTE WATERS, SOIL AND PLANTS

Zh. M. ARSTAMIAN and R. S. KARINIAN

The reaction of chromium (VI) ion with rhodamine S basic dye in the solutions of sulfuric acid has been studied. The optimal conditions of the extraction: an acidity of the aqueous phase, dye's concentration, a composition of the ionic associate and the photometric law obedience

* При образовании осадка фильтруют, осадок промывают 2—3 раза водой.

have been determined. The method suggested is applicable for chromium ion determination in waste waters of galvanic processes, in soil as well as in plants (peas).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Методы анализа пищевых продуктов. М., Наука, 1988, с. 146.
2. Zsolnay J. M., Brauer J. M., Sotka S. A. — Anal. Chim. Acta, 1984, v. 162, p. 423; РЖХ, 5Г197 (1985).
3. Довлатшоев Т. И., Орестова И. И. — Изв. АН ТаджССР, отд. физ., мат., хим. и геол. н., 1984, № 2, с. 66; РЖХ 5Г 198(1985).
4. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. — Аналитическая химия хрома. М., Наука, 1979, с. 103.
5. Davidson M. M., Mitchell R. L. — J. Soc. Chem. Ind., 1940, v. 49, p. 213; С. А., 1941, v. 35, № 2, 5564.
6. Harzdorf C., Jansen G. — Anal. Chim. Acta, 1984, v. 162, p. 201; РЖХ 12Г248 (1985).
7. Соловьев Е. А., Божевольнов Е. А. — ЖАХ, 1972, т. 27, № 6, с. 1817.
8. Арстамян Ж. М., Шамилян К. А. — Уч. зап. ЕГУ 1988, № 1, с. 83.
9. Арстамян Ж. М., Акопян С. В. — Межвуз. сб. ЕГУ, химия и хим. технология, 1983, вып. 2, с. 64.
10. Арстамян Ж. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1985, № 1, с. 86.
11. Арстамян Ж. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1986, № 1, с. 101.

Армянский химический журнал, т. 43, № 7, стр. 447—451 (1990 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.314

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ (ТРИГАЛОГЕНМЕТИЛ)КАРБИНОЛОВ

VIII. СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 3-ГИДРОКСИ-3-ТРИХЛОРМЕТИЛ- 2(3Н)БЕНЗО[б]ФУРАНОНОВ И ИХ АЦЕТАТОВ

А. О. ГУКАСЯН, Л. Х. ГАЛСТЯН, Ш. С. АББАС и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 II 1990

Конденсацией этилового эфира трихлорпировиноградной кислоты с *o*-, *m*- и *p*-замещенными фенолами в апротонной, протонной и биполярной средах синтезированы 3-гидрокси-3-трихлорметил-2(3Н)бензо[б]фураноны, превращенные в соответствующие кристаллические ацетаты.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Ранее нами было показано [1], что в ряду 3-трихлорметил-3-гидроксифталидов (I) и некоторых родственных соединений проявляются кольчато-цепные изомерные превращения; кроме того, при нагревании в среде биполярных растворителей соединения I легко претерпевают галоформное расщепление. Исходя из того, что α -трихлорметилкарбинолы циклического строения склонны к высокой напряженности, а следовательно, и к неустойчивости, целью настоящей работы являлся синтез структурных изомеров I и изучение их относительной термостойкости.