

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №1-2, 1999 Химический журнал Армении

УДК 542.61 + 546.766 + 543.3 + 666.3

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ХРОМА НИЛЬСКИМ СИНИМ "А" В ПРОМСТОКАХ,
ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ

Ж. М. АРСТАМЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 26 XII 1996

Исследовано взаимодействие хрома (VI) с основным красителем оксазинового ряда — нильским синим "А". Установлены оптимальные условия экстракции: кислотность водной фазы, концентрация красителя, подчиняемость основному закону фотометрии и т.д. Метод применен для определения хрома в промстоках гальванического производства, почве и горохе.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 7.

Одним из источников загрязнения окружающей среды являются сточные воды предприятий электронной промышленности и гальванических цехов заводов. Содержащиеся в сточных водах ионы металлов (в частности, хрома) относятся к особенно вредным в экологическом отношении веществам [1].

Ранее для определения ряда металлов, нами был применен экстракционно-фотометрический метод с использованием основных красителей трифенилметанового [2-5] и родаминового [6,7] рядов.

Настоящее сообщение посвящено изучению возможности применения красителя оксазинового ряда — нильского синего "А" (НСА), для определения микрограммовых количеств хрома в объектах окружающей среды.

Экспериментальная часть

Раствор хрома (VI) готовили по точной навеске $K_2Cr_2O_7$ (высушенного при $140^\circ C$) растворением в воде. Навеску препарата-красителя марки "индикатор, ч.д.а.", растворяли в воде. Оптическую плотность (ОП) экстракта измеряли на спектрофотометре "СФ-16".

Для выбора экстрагента были использованы различные растворители: бензол и его гомологи, уксуснокислые эфиры, хлорпроизводные предельных углеводородов и др. Опыты показали, что для извлечения образующегося соединения наиболее эффективным является дихлорэтан. ОП "холостого раствора" равна нулю. Другие растворители не экстрагируют ни ионный ассоциат, ни простую соль красителя. Максимум светопоглощения дихлорэтановых экстрактов наблюдается при длинах волн $\lambda = 642-650$ нм. Далее измерения проводили при $\lambda = 646$ нм. Ионный ассоциат хрома (VI) с НСА практически полностью извлекается однократной экстракцией из растворов с рН 1 до 3,0 М (по HCl) (рис.1). Далее опыты проводили в 1,0 М растворах. Оптимальная концентрация красителя в водной фазе составляет $6,05 \cdot 10^{-4} - 8,47 \cdot 10^{-4}$ М. Дальнейшее повышение концентрации красителя приводит к возрастанию ОП "холостого раствора", в результате ОП ионного ассоциата уменьшается. Экстракционное равновесие создается в течение 2 мин. ОП дихлорэтановых экстрактов сохраняется постоянной в течение 2 ч. Методом повторной экстракции определен фактор извлечения: $R = 0,92$.

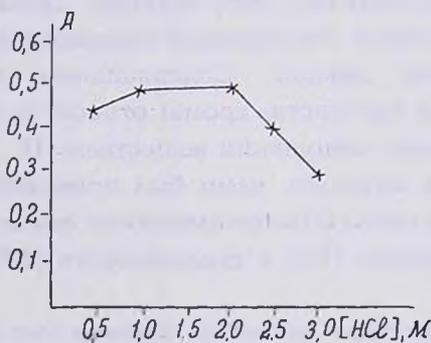


Рис.1. Зависимость оптической плотности экстрактов ионного ассоциата хрома (VI) с синильским синим "А" от концентрации соляной кислоты: $[Cr(VI)] = 3,84 \cdot 10^{-5}$ М, $\lambda = 646$ нм, $v = 0,3$ см.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале концентрации хрома 0,2-5,0 мкг/мл. На основании данных калибровочного графика рассчитано среднее значение молярного коэффициента погашения $\bar{\epsilon}_{646} = 41200 \pm 500$. Чувствительность метода, рассчитанная по 3s-критерию, составляет 0,125 мкг Cr/мл.

Исследовано влияние многих элементов, сопутствующих хрому в объектах окружающей среды. Определению 2 мкг хрома не мешают: $2,3 \cdot 10^4$ -кратные количества Fe(III); $1,28 \cdot 10^4$ -кратные Mn(II), Ni; $1,3 \cdot 10^3$ -кратные Ca, Al; 650-кратные Cd; 130-кратные Co(II), Cu. Мешают олово, галлий, свинец.

Мольное отношение компонентов в ионном ассоциате, установленное методами Асмуса и сдвига равновесия, равно 1:1 (рис.2). Состав ионного ассоциата можно представить как $[\text{HCA}]^+[\text{HCrO}_4]^-$.

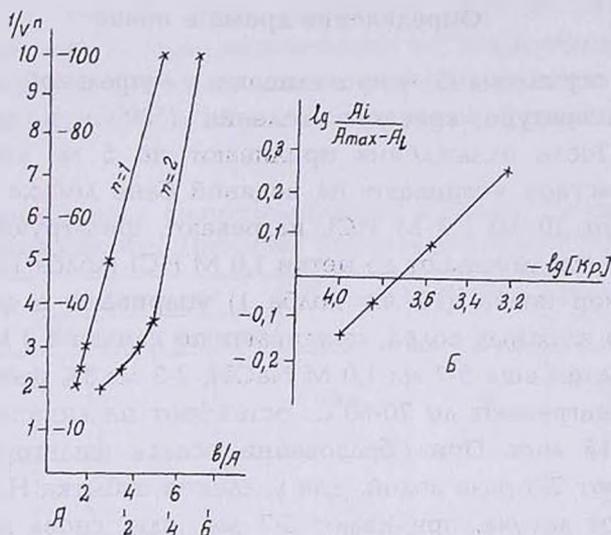


Рис.2. Определение мольного отношения аниона хрома (VI) и катиона HCA в ионном ассоциате: А — методом прямой линии Асмуса, Б — методом сдвига равновесия.

На основании полученных данных разработанная методика была применена для определения микрограммовых количеств хрома (VI) в промстоках гальванического производства, в почве на территории завода микроэлектроники и в горохе.

В промстоках проводили контроль оставшегося в воде хрома (VI) после очищения сбросных вод от хрома (VI) восстановлением его до хрома (III) бисульфитом натрия. В почве и горохе определяли суммарное содержание хрома в виде хрома (VI) после предварительного окисления хрома (III) пероксидом водорода в щелочном растворе [5].

Определение хрома в промстоках

Пробу воды (25 мл) упаривают досуха, остаток растворяют в 1,0 М HCl, раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и доливают до метки 1,0 М HCl. В делительной воронке к аликвотной части раствора (1,0 мл) приливают 3,5 мл 1,0 М HCl, 0,5 мл 0,05% раствора HSA, 5 мл дихлорэтана. После 2-минутного встряхивания отделяют и измеряют ОП экстракта при $\lambda = 646$ нм, $v = 0,3$ см. Результаты приведены в таблице.

Определение хрома в почве

Навеску почвы (3 г) прокаливают в муфельной печи 1,5-2 ч при температуре красного каления (500°C) в фарфоровой чашке. После охлаждения приливают по 5 мл конц. HCl и HNO₃. Раствор упаривают на водяной бане досуха. К остатку приливают 10 мл 1,0 М HCl, нагревают, фильтруют в мерной колбе (25 мл), доливают до метки 1,0 М HCl (колба 1).

Раствор почвы (10 мл, колба 1) упаривают в фарфоровой чашке до влажных солей, приливают по каплям 1,0 М NaOH до pH 7-8, затем еще 5-7 мл 1,0 М NaOH, 2-3 мл 3% раствора H₂O₂. Раствор нагревают до 70-80°C, оставляют на кипящей водяной бане 10-15 мин. При образовании осадка фильтруют, осадок промывают 2-3 раза водой. Для удаления избытка H₂O₂ раствор упаривают досуха, приливают 5-7 мл воды, снова выпаривают досуха (полноту удаления H₂O₂ проверяют KMnO₄ в капле раствора на часовом стекле). Сухой остаток растворяют в 1,0 М HCl и в мерной колбе (25 мл) доливают до метки 1,0 М HCl (колба 2).

В делительной воронке к аликвотной части раствора (1,0 мл, колба 2) приливают 3,5 мл 1,0 М HCl, проводят определение хрома (VI) по вышеописанной методике. Результаты приведены в таблице.

Определение хрома в горюхе

Навеску пробы (3 г) озоляют в корундовом или фарфоровом тигле при 500-600°C. Остаток смачивают водой, приливают 2,0 мл HNO₃ (пл.1,40). Раствор упаривают, затем тигель ставят в слабонагретый муфель на 10 мин, охлаждают, к сухому ос-

татку приливають 5-7 мл 1,0 М NaOH и проводять определение хрома по вышеописанной методике. Результаты приведены в таблице.

Таким образом, исследовано взаимодействие хрома (VI) с основным носителем оксазинового ряда — нильским синим "А". Установлены оптимальные условия экстракции образующегося ионного ассоциата. Наиболее эффективным экстрагентом является дихлорэтан. Ионный состав хрома (VI) с нильским синим практически полностью извлекается однократной экстракцией растворов с рН 1 до 3,0 М (по HCl). Оптимальная концентрация красителя в водной фазе составляет $6,05 \cdot 10^{-4}$ - $8,47 \cdot 10^{-4}$ М. Чувствительность метода, рассчитанная по 3s-критерию, составляет 0,125 мкг Сг/мл. Исследовано влияние многих элементов, сопутствующих хром, в объектах окружающей среды.

Таблица

Определение хрома в промстоках, почве и горохе. Правильность результатов анализа. Проверка методом добавок (P=0,95; n=6)

| Объект | Хром, мкг | | \bar{C}_x , мкг | Sr·10 ⁻² | $\bar{C}_x \pm t_{\alpha} \frac{S}{\sqrt{n}}$, мкг |
|-----------|-----------|----------|-------------------|---------------------|---|
| | введено | найденно | | | |
| Промстоки | — | 2,8 | | | |
| | 10 | 12,7 | 9,9 | 1,98 | 9,9±0,18 |
| | 10 | 12,9 | 10,1 | 2,10 | 10,1±0,12 |
| Почва | — | 4,8 | | | |
| | 5,0 | 9,63 | 4,83 | 6,6 | 4,83±0,32 |
| | 5,0 | 9,75 | 4,95 | 5,6 | 4,95±0,28 |
| Горох | — | — | | | |
| | 10 | 9,86 | 9,86 | 4,5 | 9,86±0,40 |
| | 10 | 9,95 | 9,95 | 3,3 | 9,95±0,30 |

На основании полученных данных разработанная методика применена для определения микрограммовых количеств хрома (VI) в промстоках, в почве на территории завода микроэлектроники и в горохе.

**ԿԵՂՏԱՋՐԵՐՈՒՄ, ՀՈՂՈՒՄ ԵՎ ԲՈՒՅՄԻ ՄԵՋ ՔՐՈՄԻ ԷՍՏՐԱԿՅԻՈՆ-
ՅՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՆԵՂՈՍՅԱՆ ԿԱՊՈՒՅՏՈՎ**

Ժ. Մ. ԱՌՍԱՄՅԱՆ

Հետազոտված է քրոմի (VI) փոխազդեցությունը նեղոսյան կապույտի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը լուծահանված է դիքլորէթանով:

Գանգած են խոնական ատոցիատի լուծաձևանման օգտիմալ պայմանները՝ միջավայրի թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, ընտրողականությունը և այլն: Եզանակը կիրառվել է գալվանական արտադրամասի կեղտաջրերում, հողում և ոլտի մեջ քրոմի միկրոքանակների որոշման համար:

EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF CHROMIUM BY NILE BLUE "A" IN WASTE WATERS, SOIL AND PLANTS

Zh. M. ARSTAMYAN

Chromium (VI) interacts with oxasine basic dye – Nile blue "A" in hydrochloric acid solutions.

It has been shown that the coloured ion associate could be extracted by the dichloroethane.

The optimal conditions of the extraction are given.

The method suggested is applicable for chromium ion determination in waste waters of galvanic plants in soils and pea plants.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Куманова Б.К., Велинова Р.Р., Димитров Д.И. // Химия и хим. техн. воды, 1985, т.7, №6, с.52.
- [2] Арстамян Ж.М., Акопян С.В. // Межвуз. сб. "Химия и хим. технология", 1983, вып.2, с.64.
- [3] Арстамян Ж.М. // Уч.записки ЕГУ, 1985, №1, с.86.
- [4] Арстамян Ж.М. // Уч.записки ЕГУ, 1986, №1, с.101.
- [5] Арстамян Ж.М., Шамилян К.А. // Уч.записки ЕГУ, 1988, №1, с.83.
- [6] Арстамян Ж.М., Каринян Р.С. // Арм. хим.ж., 1990, т.43, №7, с.442.
- [7] Арстамян Ж.М. // Уч.записки ЕГУ, 1989, №2, с.77.