

**ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ В ПРИРОДНЫХ
И СТОЧНЫХ ВОДАХ**

Ж. М. АРСТАМЯН и С. Г. МАНГАСАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 VI 2005

Исследовано взаимодействие хлоридного анионного комплекса меди (II) с основным красителем трифенилметанового ряда – кристаллическим фиолетовым. Установлены оптимальные условия образования и экстракции ионного ассоциата: кислотность водной фазы, концентрация красителя, подчиняемость основному закону фотометрии, состав ионного ассоциата, избирательность экстракции и т.д. В качестве восстановителя использована аскорбиновая кислота. Разработанная методика применена для определения меди в промстоках и природных водах.

Табл. 1, библиограф. ссылок 11.

Медь – сильный окислитель, разрушает в пищевых продуктах витамины С и А, ухудшает органолептические свойства [1]. Поэтому аналитический контроль за содержанием меди в объектах окружающей среды, в частности, в водах, нужно проводить достаточно надежными методами. Приведенные в литературе данные немногочисленны. Так, для текущих исследований применяется колориметрический метод с диэтилдитиокарбаматом свинца [2]. Метод позволяет определить медь в водах любой минерализации. Однако метод малочувствителен ($\epsilon=13000$). Дитизоновый метод, отличающийся чувствительностью ($\epsilon=35000$) и селективностью, применен для определения меди в питьевой и хозяйственной водах [3]. Предложены тест-методы, которые позволяют быстро оценить качество природных, сточных и питьевых вод [4,5]. Для определения меди в природных водах предложен метод пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии с предварительным концентрированием меди на мини-колонке, заполненной модифицированным лигандом силикагелем, и элюирования с поверхности сорбента меди азотной кислотой [6,7]. Для определения меди в сульфатных растворах сорбцию ионов меди (II) проводят полимерным сорбентом с фосфорнокислотной группой [8].

В настоящее время для определения микрограммовых количеств элементов применяются экстракционно-фотометрические методы с основными красителями. Однако литературные данные по определению меди почти отсутствуют [9].

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения красителя трифенилметанового ряда кристаллического фиолетового (КФ) для определения микрограммовых количеств меди.

Экспериментальная часть

Раствор меди (II) готовили растворением навески $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки "ч.д.а." в дистиллированной воде с добавлением по каплям разбавленного раствора серной кислоты для подавления гидролиза ($\text{pH} \sim 1,0$). Титр запасного раствора устанавливали комплексометрическим методом.

Рабочие растворы готовили разбавлением запасного раствора водой.

Растворы красителя КФ марки "для микроскопии", аскорбиновой кислоты и хлорида калия готовили растворением навески препаратов в воде и отфильтровывали (кроме KCl). Уксуснокислый буфер готовили из CH_3COOH и CH_3COONa .

Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре "СФ-16", а pH растворов – на потенциометре "ЛПУ-01" со стеклянным электродом.

Известно, что при взаимодействии ионов меди (II) и хлора образуются комплексы состава CuCl_n^{2-n} , где n может принимать значения от 1 до 4 [10]. Поэтому предварительные опыты проводили в $\sim 1,0$ *н* по HCl растворах в присутствии ионов меди (II). Однако хлоридные комплексы меди (II) оказались нереакционноспособными. Добавление KCl также не дало положительных результатов. Для изучения возможности применения хлоридного комплекса меди (I) в качестве восстановителя была применена аскорбиновая кислота [11]. Опыты показали, что восстановление протекает в среде уксуснокислого буфера ($\text{pH} \sim 5$). Для образования хлоридного анионного комплекса добавляли 0,5 *мл* 0,5М раствора KCl. Для установления оптимальных условий образования и экстракции ионного ассоциата опыты проводили в зависимости от основных факторов. Так, для выбора экстрагента-растворителя были испытаны хлорпроизводные предельных углеводов, ароматические углеводороды, сложные эфиры уксусной кислоты и др. Наиболее подходящим оказался толуол. ОП "холостого опыта" равна нулю. Поэтому далее в качестве раствора сравнения использован толуол. Максимум светопоглощения наблюдается при длине волны 600-610 *нм*.

Основным фактором является также концентрация водородных ионов в растворе. Для образования ионного ассоциата уксуснокислая среда оказалась недостаточной, поэтому экстракцию проводили в присутствии соляной кислоты. Опыты показали, что медь (I) практически полностью извлекается из

1,0-2,0 н по HCl растворов. Применение соляной кислоты одновременно обеспечивает концентрацию хлор-иона для образования хлоридного анионного комплекса меди(I). Поэтому далее опыты проводили без добавления хлорида калия.

Оптимальная концентрация красителя составляет $1,22 \cdot 10^{-3}$ - $1,96 \cdot 10^{-3}$ М, а аскорбиновой кислоты – $2,27 \cdot 10^{-2}$ - $6,8 \cdot 10^{-2}$ М. Методом повторной экстракции определен фактор извлечения: $R=0,98$. Медь (I) извлекается однократной экстракцией. Экстракционное равновесие создается за 1 мин. ОП экстрактов сохраняется постоянной в течение 1,5 ч.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при концентрации меди 0,125-5,0 мкг/мл. На основании данных калибровочного графика рассчитан молярный коэффициент погашения: $\bar{\epsilon} = 84000 \pm 500 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Методом прямой линии Асмуса установлено, что молярное отношение меди (I) к катиону красителя в ионном ассоциате равно 1:1.

Исследовано также влияние ионов, сопутствующих меди, в водах различной минерализации. Определению 2,0 мкг меди ($1,04 \cdot 10^{-5}$ М) не мешают: $5,0 \cdot 10^4$ кратные количества Ca, Mg; $4,8 \cdot 10^4$ -кратные Al; $4,1 \cdot 10^4$ -кратные Ni; $3,7 \cdot 10^4$ -кратные Zn; $2,4 \cdot 10^4$ -кратные Co; $1,9 \cdot 10^4$ -кратные Mn; $9,6 \cdot 10^3$ -кратные Fe. Мешают Pb, Cd, Sn.

Разработанная методика применена для определения меди в промстоках и подземной воде.

Определение меди в промстоках и подземной воде

После отстаивания и фильтрования пробу воды (25 мл) в фарфоровой чашке выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в уксуснокислом буферном растворе и в 25 мл мерной колбе доливают до метки тем же раствором. В делительной воронке к аликвотной части раствора (1,0 мл) приливают 0,5 мл 0,05М раствора аскорбиновой кислоты, через 1-2 мин приливают 2 мл 1,0М раствора HCl, 0,6 мл 0,01% раствора КФ, 4 мл толуола, встряхивают 1,0 мин. После разделения фаз измеряют ОП на спектрофотометре "СФ-16", $b=0,1 \text{ см}$. Результаты приведены в таблице.

Определение меди в осадке промстоков

После отфильтрования исходного раствора пробы осадок растворяют в азотной кислоте, раствор выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в уксуснокислом буферном растворе, фильтруют¹. Раствор переносят в 25 мл мерную колбу, доливают до метки буферным раствором. В делительной воронке к аликвотной части раствора (1,0 мл) приливают 0,5 мл 0,05 М раствора аскорбиновой кислоты, далее продолжают определение меди по вышеуказанной методике. Результаты приведены в таблице.

Таблица

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

Объект	Cu, мкг		$\overline{\Delta C_x}$	$S_r \cdot 10^{-2}$	$\overline{\Delta C_x} \pm t_{\alpha} \frac{S}{\sqrt{n}}$ мкг
	введено	найдено			
промстоки (фильтрат)	– 10	2,0 11,96	9,96	1,25	9,96±0,15 (10,11-9,81)
промстоки (осадок)	– 10	8,0 18,20	10,20	1,02	10,2±0,11 (10,31-10,09)
подземная вода	– 15	0,8 16,10	15,15	0,83	15,15±0,13 (15,28-15,02)

Разработанный нами метод определения микрограммовых количеств меди более чувствителен, чем известные в литературе методы.

ՊՂՆԶԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՔՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՄԱՆՈՒՇԱԿԱԳՈՒՅՆՈՎ ԲՆԱԿԱՆ ԵՎ ՀՈՍՔԱԶՐԵՐՈՒՄ

Ժ. Մ. ԱՌՍԱՄՅԱՆ և Ս. Հ. ՄԱՆԳԱՍԱՐՅԱՆ

Հետազոտված է պղնձի (II) քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոդագոդեցությունը տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութ՝ բյուրեղային մանուշակագույնի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է տոլուոլով: Հաստատված են իոնական ասոցիատի առաջացման և լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ միջավայրի թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, իոնական ասոցիատի բաղադրությունը, լուծահանման ընտրողականությունը և այլն: Որպես վերականգնիչ կիրառվել է ասկորբինաթթուն: Մշակված մեթոդիկան կիրառվել է պղնձի միկրոգրամային քանակները բնական և հոսքաջրերում որոշելու համար:

¹ На фильтре остается черный осадок.

EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF COPPER BY CRYSTAL VIOLET IN NATURAL AND WASTE WATERS

Zh. M. ARSTAMYAN and S. H. MANGASARYAN

In interaction of cupric chloride anionic complex with threephnylmethane basic dye – crystal violet has been studied. The colored ionic associate could be extracted by toluene, in 1,0 - 2,0 N hydrochloric acid solution. The method is based on the reduction of copper (II) to copper (I) with ascorbic acid. The calibration graph obeyed Beer's law over the range 0,125-5,0 mkg copper and the apparent molar absorptivity of the extract at 606 nm was $8,4 \cdot 10^4 \pm 500 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. The molar ratio between copper (I) chloride complex and crystal violet in ionic associate has been determined by method Asmuse wich (1:1). The influence of interfering elements on the determination of copper has been studied.

Methods elaborated have been applied for determination of copper in natural and waste waters.

The proposed method is wery sensitive and simple than those reported earlies.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Методы анализа пищевых продуктов М., Наука, 1988, с. 245.
- [2] Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. М., Госгеолтехиздат, 1963, с. 249.
- [3] Иванчев Г. Дитизон и его применение. М., ИЛ, 1961, с.196.
- [4] Дедкова В.Т., Швоева О.П., Савван С.Б. // ЖАХ, 2001, т. 56, №8, с. 851.
- [5] Островская В.М., Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Пантелеймонов А.В., Холин Ю.В. // ЖАХ, 2004, т.59, №10, с.1101.
- [6] Шемирани Ф., Миррошандел А.А., Ниясари М.С., Козани Р.Р. // ЖАХ, 2004, т. 59, №3, с. 261.
- [7] Цизин Г.И., Седых Э.М., Банных Л.Н., Сорокина Н.М., Золотов Ю.А. // ЖАХ, 1995, т. 50, №1, с. 76.
- [8] Азизов А.А., Алоسمанов Р.М., Меликова А.Я. / Химия и хим. техн., 2003, т.46, вып.1, с. 103.
- [9] Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы анализа. М., Наука, 1970.
- [10] Кирпичникова И.П., Налбандян Р.М. // Журнал физической химии, 1969, т. 43, №9, с. 2256.
- [11] Motomizu S., Toei K. // Bunseki kagaku, 1978, v. 27, p. 213.