

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.4+546.766+668.813+543.3.

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА АКРИДИНОВЫМ ЖЕЛТЫМ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

Ж. М. АРСТАМЯН и К. К. МКРТЧЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 XII 2005

Изучено взаимодействие аниона Cr (VI) с основным красителем акридинового ряда – акридинового желтого. Образующийся ионный ассоциат извлекается однократной экстракцией смесью дихлорэтана с ацетоном (3:1). Установлены оптимальные условия экстракции: кислотность водной фазы, концентрация красителя и др. Метод применен для определения хрома (VI) в промстоках гальванического производства и в речной воде.

Табл. 1, библи. ссылок 13.

Хром – необходимый элемент, участвующий в углеводном обмене как кофактор инсулина. Однако в повышенных количествах (особенно Cr (VI)) токсичен. Соединения Cr(VI) канцерогенны. Поэтому требуется систематический контроль содержания хрома в объектах окружающей среды, в частности, в воде. Приведенные в литературе данные немногочисленны. Так, для анализа вод используют в основном фотометрические методы с различными неорганическими и органическими реагентами [1].

Для исследований наиболее широко применяется дифенилкарбазид ($\varepsilon=4,17 \cdot 10^4$) [2,3]. Однако метод малоизбирателен. Подземные, речные, грунтовые, водопроводные воды анализируют активационным (PrO $2 \cdot 10^{-7}$), атомно-абсорбционным (PrO 100 мкг/л) методами [1]. Определение хрома в сточных водах проводят низкотемпературным люминесцентным методом [4]. Большой интерес представляет определение хрома в сбросных водах гальванического производства, т. к. они содержат неорганические соединения

высокой степени токсичности или тяжелых металлов (в том числе и хрома), которые невозможно удалить механическими методами.

Для определения микроколичеств хрома ранее был разработан экстракционно-фотометрический (ЭФ) метод с применением в качестве реагентов основных красителей различных классов: трифенилметанового [5-7], родаминового [8,9], тиазинового [10], оксазинового [11], диазинового [12]. Метод отличается чувствительностью ($\epsilon=5,0 \cdot 10^4$ – $1,01 \cdot 10^5$) и избирательностью.

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения красителя акридинового ряда – акридинового желтого (АЖ) для определения микрограммовых количеств хрома.

Экспериментальная часть

Стандартный раствор хрома (VI) готовили растворением в воде точной навески высушенного $K_2Cr_2O_7$ при $140^\circ C$. Рабочие растворы готовили разбавлением запасного раствора водой. Раствор красителя готовили растворением навески препарата марки “ч.д.а.” в воде и отфильтровали. Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре “СФ-16”, значение рН водной фазы – на потенциометре “ЛПУ-01” со стеклянным электродом. Для установления оптимальных условий образования и экстракции ионного ассоциата (ИА) опыты проводили в зависимости от основных факторов. Так, для выбора растворителя в качестве экстрагента использовали бензол и его гомологи, хлорпроизводные предельных углеводородов, сложные эфиры уксусной кислоты и др.

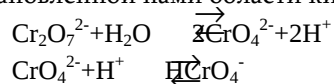
Предварительные опыты проводили как в солянокислой, так и в сернокислой средах. Однако почти все растворители оказались неэффективными для извлечения как ИА, так и “холостого” опыта. Только дихлорэтан частично извлекает ИА в солянокислой среде. С целью повышения чувствительности экстракцию проводили смесью дихлорэтана с ацетоном [13]. Последний разрушает ИА, освобождается эквивалентное количество красителя в ацетоне, устойчив длительное время. Наиболее эффективным оказалась смесь дихлорэтана с ацетоном (3:1). ОП “холостого” опыта равна нулю. Поэтому далее измерения ОП экстрактов ИА проводили по отношению к экстрагенту. Максимум светопоглощения наблюдается при длине волны $\lambda=450$ – 457 нм.

Важным фактором, управляющим процессом образования ИА, является концентрация водородных ионов в водном растворе. Следует отметить, что $Cr(VI)$ в исходном растворе находится в виде $Cr_2O_7^{2-}$ -ионов, ИА которых обладают малой экстракционной способностью. Проведенные с этой целью опыты показали, что $Cr(VI)$ практически полностью извлекается из рН1 до 2 н солянокислых растворов. Далее опыты проводились из 1,0М по HCl растворов. Оптимальная концентрация реагента-красителя составляет $1,83 \cdot 10^{-3}$ – $2,94 \cdot 10^{-3}$ М. Экстракционное равновесие создается за 1 мин. ОП экстрактов ИА сохраняется постоянной в течение 3 ч. Методом повторной экстракции был определен

фактор извлечения, что составляет $R=0,98$. Хром практически полностью извлекается однократной экстракцией. Подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается в интервале концентрации хрома 0,625-10 *мкг/мл*. На основании данных калибровочного графика рассчитан средний молярный коэффициент погашения $\varepsilon_{454}=3,4(10^4 \pm 500)$.

Методом прямой линии Асмуса и сдвига равновесия установлено, что молярное отношение аниона хрома (VI) к катиону красителя составляет 1:1. Состав ИА можно представить: $[АЖ]^+ \cdot [HCrO_4]^-$.

С теоретической точки зрения подтверждается тот факт, что в установленной нами области кислотности водного раствора:



Ионы $HCrO_4^-$ способствуют образованию и экстракции ИА хрома (VI) с катионом $[АЖ]^+$.

Изучено также влияние ионов, сопутствующих хрому в природных и сточных водах.

Определению 2 *мкг* хрома не мешают: $2,0 \cdot 10^5$ -кратные количества Zn; $2,6 \cdot 10^4$ -кратные Mg, Al; $1,04 \cdot 10^4$ -кратные Ca; $5,0 \cdot 10^3$ -кратные Mn, Cu; $2,5 \cdot 10^3$ -кратные Ni; $6 \cdot 10^2$ – кратные Fe. Мешают Co, Au, Pt. На основании полученных данных разработанная методика применена для определения хрома (VI) в промстоках гальванического производства и речной воде.

Определение хрома (VI) в промстоках. Пробу воды¹ (25 *мл*) выпаривают досуха, остаток растворяют в 1,0 М HCl. Раствор переносят в 25 *мл* мерную колбу, доливают до метки 1,0 М HCl.

В делительной воронке к аликвотной части раствора (1,0 *мл*) добавляют 1,0 М HCl, 0,6 *мл* 0,1% раствора АЖ, 2 *мл* смеси дихлорэтана с ацетоном (3:1), встряхивают 1 *мин*, после разделения измеряют ОП органической фазы на спектрофотометре “СФ-16” при $\lambda=454$ *нм*, $b=0,1$ *см* (табл.).

Определение общего содержания хрома в воде реки Раздан². К 25 *мл* исследуемой воды приливают 1,0 М NaOH до pH 7-8, затем еще 5-7 *мл* 1,0 М NaOH, 2-3 *мл* 1,0% раствора H₂O₂. Раствор нагревают до 70-80°, оставляют на водяной бане 10-15 *мин*, затем упаривают досуха, приливают 5-7 *мл* дистиллированной воды, снова выпаривают досуха (полноту удаления H₂O₂ проверяют KMnO₄). Сухой остаток растворяют в 1,0 М HCl, раствор переносят в 25 *мл* мерную колбу, доливают до метки 1,0 М HCl. В делительной воронке к аликвотной части раствора (1 *мл*) добавляют 1 *мл* 1,0 М HCl и продолжают определение хрома по вышеописанной методике (табл.).

Таблица

¹ После очищения сбросных вод от Cr(VI) восстановлением его до Cr(III) бисульфитом натрия проводили контроль оставшегося в воде Cr(VI).

² В загрязненной речной воде хром находится в состояниях окисления 3+ и 6+. Поэтому следует предварительно окислить Cr(III) до Cr(VI) перекисью водорода [9].

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

Объект	Хром, мкг		$\Delta \bar{C}_x$	$S_r \cdot 10^{-2}$	$\Delta \bar{C}_x \pm t_{\alpha} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$ мкг
	введено	найденно			
промстоки	–	2,50			
	5,0	7,45	4,95	3,90	4,95±0,19
	10	12,60	10,10	1,67	10,10±0,18
речная вода	–	1,94			
	5,0	7,02	5,08	3,30	5,08±0,176
	10	11,90	9,96	1,62	9,96±0,168

Разработанный метод по чувствительности уступает ранее примененным красителям, однако более избирателен.

ՔՐՈՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՔՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԱԿՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ԴԵՂԻՆՈՎ ԲՆԱԿԱՆ ԵՎ ՀՈՍՔԱԶՐԵՐՈՒՄ

Ժ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ և Կ. Կ. ՄԿՐՏՅԱՆ

Հետազոտված է քրոմի (VI) անիոնի փոխազդեցությունը ալկրիդինային շաքի ներկանյութ՝ ալկրիդինային դեղինի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է դիքլորէթանի և ացետոնի (3:1) խառնուրդով: Հաստացված են իոնական ասոցիատի առաջացման և լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ միջավայրի թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, իոնական ասոցիատի բաղադրությունը, լուծահանման ընտրողականությունը և այլն:

Մշակված մեթոդիկան կիրառվել է քրոմի միկրոգրամային քանակները գալվանական արտադրամասի հոսքաջրերում և գետի ջրում որոշելու համար:

EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF CHROMIUM BY ACRIDINE YELLOW IN NATURAL AND WASTE WATERS

Zh. M. ARSTAMYAN and K. K. MKRTCHYAN

In interaction of Cr(VI) anion with acridine basic dye – acridine yellow has been studied. The colored ionic associate could be extracted by dichlorethane : acetone (3:1) binary mixture in pH1 to 2N hydrochloric acid solution. Optimal concentration of reagent is $1.83 \cdot 10^{-3}$ - $2.94 \cdot 10^{-3}$ M. The calibration graph obeyed Beer's law over the range 0.625-10 mkg Cr/ml and the apparent molar absorptivity of the extract at 454nm was $3.4 \cdot 10^4$ - $500 \cdot 1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The molar ratio between Cr(VI) anion and acridine yellow in ionic associate has been determined by method Asmus which (1:1). The influence of interfering elements on the determination of chromium has been studied. Methods elaborated have been applied for determination of Cr(VI) in natural and waste waters.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Лаврухина А.К., Юкина Л.В.* Аналитическая химия хрома. М., Наука, 1979.
- [2] *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. М., Мир, 1971, 161 с.
- [3] *Саввин С.Б., Трутнева Л.М., Швоева О.П.* // ЖАХ, 1993, т.48, №3, 502.
- [4] *Соловьев Е.А., Божевольнов Е.А.* // ЖАХ, 1972, т.27, №5, с. 993.
- [5] *Арстамян Ж.М., Акопян С.В.* // Химия и химическая технология. Межвуз. сб., 1983, №2, с. 64.
- [6] *Арстамян Ж.М.* // Уч. записки ЕГУ, 1985, №1, с. 86.
- [7] *Арстамян Ж.М.* // Уч. записки ЕГУ, 1986, №1, с. 101.
- [8] *Арстамян Ж.М.* // Уч. записки ЕГУ, 1989, №2, с. 77.
- [9] *Арстамян Ж.М., Каринян Р.С.* // Арм. хим. ж., 1990, т. 43, №7, с. 442.
- [10] *Арстамян Ж.М.* // Уч. записки ЕГУ, 1997, №2, с. 32.
- [11] *Арстамян Ж.М.* // Хим. ж. Армении, 1993, т. 52, №1-2, с. 43.
- [12] *Арстамян Ж.М.* // Уч. записки ЕГУ, 1994, №1, с. 105.
- [13] *Павлова Н.Н., Блюм И.А.* Методы химического анализа минерального сырья, 1963, вып. 7, с. 58.