

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.61 + 546.562 + 549.6 + 543.3

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ МАЛАХИТОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

Ж. М. АРСТАМЯН и С. Г. МАНГАСАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 II 2006

Исследовано взаимодействие хлоридного анионного комплекса меди (II) с основным красителем трифенилметанового ряда – малахитовым зеленым. 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 применяется аскорбиновая кислота. Разработанная методика применена для определения меди в промстоках гальванического производства и речной воде.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

Охрана окружающей среды требует систематического контроля содержания токсичных элементов, в частности меди, в сточных и природных водах. Медь встречается в природных водах как в ионной форме, так и в виде комплексных соединений. Содержание меди в природных водах обычно не превышает нескольких *мкг/л*. Более высокие концентрации встречаются, как правило, в промстоках и в других загрязненных водах. Для определения микрограммовых количеств меди известен ряд фотометрических методов с использованием органических реагентов. Наиболее простым является метод с применением в качестве реагента диэтилдитиокарбамината свинца, который позволяет определить медь (менее 10^{-1} *мг/л*) в водах любой минерализации. Однако он мало чувствителен ($\epsilon=1,4 \cdot 10^4$) [1]. Предложен метод атомно-абсорбционной спектроскопии с предварительным концентрированием меди на колонке с силикагелем [2,3].

В настоящее время для определения микрограммовых количеств элементов применяются экстракционно-фотометрические методы с применением основных красителей. Однако литературные данные по определению меди почти отсутствуют [4]. С этой целью ранее нами был применен основной краситель трифенилметанового (ТФМ) ряда – кристаллический фиолетовый. Метод отличается чувствительностью ($\epsilon=8,5 \cdot 10^4$) и избирательностью [5].

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения другого представителя ТФМ ряда малахитового зеленого (МЗ) 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, добавляя по каплям разбавленный раствор серной кислоты для подавления гидролиза ($\text{pH} \sim 1,0$). Титр запасного раствора устанавливали комплексометрическим методом. Рабочие растворы готовили разбавлением запасного раствора водой.

Навески препаратов МЗ (марки "для микроскопии"), аскорбиновой кислоты (витамина С) и хлорида калия (марки "ч.д.а.") растворяли 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 [6]. Ранее нами было показано, что хлоридные комплексы меди (II) оказались нереакционноспособными. В качестве восстановителя была применена аскорбиновая кислота в среде уксуснокислого буфера ($\text{pH} \sim 5,5$). Для образования хлоридного анионного комплекса добавляли KCl . Экстракцию ИА проводили из солянокислых растворов.

Для установления оптимальных условий образования и экстракции ионного ассоциата опыты проводили в зависимости от основных факторов. Так, для выбора экстрагента-растворителя были испытаны ароматические углеводороды, хлорпроизводные предельных углеводородов, сложные эфиры уксусной кислоты и др. Наиболее подходящим оказался бензол. Так как ОП "холостого опыта" равна нулю, далее в качестве раствора сравнения использовали бензол. Максимум светопоглощения наблюдается при длине волны $\lambda=620-630 \text{ нм}$. Далее измерения проводили при $\lambda=625 \text{ нм}$.

Для образования ионного ассоциата уксуснокислая среда оказалась недостаточной, поэтому экстракцию проводили в присутствии соляной кислоты. Опыты показали, что медь (II) практически полностью извлекается из 1,0 М по HCl растворов. Применение HCl одновременно обеспечивает концентрацию хлор-иона для образования хлоридного анионного комплекса меди(I). Поэтому далее опыты проводили без добавления хлорида калия.

Оптимальная концентрация красителя составляет $1,35 \cdot 10^{-3}$ - $2,16 \cdot 10^{-3}$ М, а аскорбиновой кислоты – $4,54 \cdot 10^{-2}$ - $5,68 \cdot 10^{-2}$ 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 2 ч.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при концентрации меди 0,125-10 мкг/мл. На основании данных калибровочного графика рассчитан молярный коэффициент погашения: $\bar{\epsilon} = 8,7 \cdot 10^4 \pm 500$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия установлено, что мольное отношение анионного комплекса меди (I) к катиону красителя МЗ 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: $6,0 \cdot 10^4$ -кратные количества Са, Mg; $4,8 \cdot 10^4$ -кратные Al; $4,9 \cdot 10^4$ -кратные Mn; $3,9 \cdot 10^4$ -кратные Ni; $2,9 \cdot 10^4$ -кратные Zn; $1,96 \cdot 10^4$ -кратные Со; $1,9 \cdot 10^2$ – кратные Сг. Мешают Cd и Fe(III).

Разработанная методика применена для определения меди в промстоках гальванического производства и загрязненной речной воде.

Определение меди в промстоках гальванического производства и речной воде. Пробу воды¹ (25 мл) выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в уксуснокислом буферном растворе, фильтрованием переносят в 25 мл мерную колбу и доливают до метки тем же буферным 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 МЗ, 4 мл бензола, встряхивают 1,0 мин. После разделения измеряют ОП органической фазы на спектрофотометре “СФ-16”, $b=0,1$ см, $\lambda=625$ нм.

Результаты математической обработки приведены в таблице.

Таблица

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

Объект	Cu, мкг		$\Delta \bar{C}_x$	$S_r \cdot 10^{-2}$	$\Delta \bar{C}_x \pm t_\alpha \frac{S}{\sqrt{n}}$ мкг
	введено	найдено			
Речная вода	–	3,36	4,96	1,42	4,96±0,08 (5,04-4,88)
	5,0	8,32		1,09	10,20±0,126 (10,326-10,074)
	10	13,56			10,20
Промстоки	–	10,50	5,15	1,33	5,15±0,078 (5,228-5,072)
	5,0	15,65		1,26	9,97±0,14
	10	20,47			9,97

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

ՊՂՂՁԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՔՍՈՐՔՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՄԱԼԱՔԻՏԱՅԻՆ ԿԱՆԱԶՈՎ ԲՆԱԿԱՆ ԵՎ ՀՈՍՔԱԶՐԵՐՈՒՄ

Ժ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ և Ս. Հ. ՄԱՆԳԱՍԱՐՅԱՆ

Հետազոտված է պղնձի (II) քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութ՝ մալաքիտային կանաչի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է բենզոլով: Որպես վերականգնիչ կիրառվել է ասկորբինաթթուն: Հաստատված են իոնական ասոցիատի առաջացման և լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ միջավայրի թթվայնությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, իոնական ասոցիատի բաղադրությունը և այլն: Մշակված մեթոդիկական կիրառվել է պղնձի միկրոգրամային քանակները գետի ջրում և գալվանական արտադրամասի հոսքաջրերում որոշելու համար:

EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF COPPER BY MALACHITE GREEN IN NATURAL AND WASTE WATERS

Zh. M. ARSTAMYAN and S. H. MANGASARYAN

In interaction of Cu (II) anionic complex with threephenylmethane basic dye – malachite green has been studied. The colored ionic associate could be extracted by benzene in 1.0 M hydrochloric acid solution. The method is based on the reduction of Cu(II) to Cu(I) with ascorbic acid. The calibration graph obeyed Beer's law over the range 0,125-10,0 *mkg/ml* copper. The apparent molar absorptivity of the extract was $8,7 \cdot 10^4 \pm 500 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The molar ratio between Cu(I) chloride complex and cation of malachite green in ionic associate has been determined by method Asmuse wich (1:1). The influence of foreign ions on the determination of copper has been studied. Methods was applied for determination of copper in natural and waste waters. The method is wery sensitive and simple than those reported earlies.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю.* Методы анализа природных вод. М., Госгеолтехиздат, 1963, с. 249.
- [2] *Цизин Г.И., Седых Э.М., Банных Л.Н., Сорокина Н.М., Золотов Ю.А.* // ЖАХ, 1995, т. 50, №1, с. 76.
- [3] *Шемирани Ф., Миррошандел А.А., Ниасари М.С., Козани Р.Р.* // ЖАХ, 2004, т. 59, №3, с. 261.
- [4] *Блюм И.А.* Экстракционно-фотометрические методы анализа. М., Наука, 1970, с. 13.
- [5] *Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г.* // Хим.ж.Армении, 2006, т. 59, №2, с. 48.
- [6] *Кирпичникова И.П., Налбандян Р.М.* // Ж. физической химии, 1969, т. 43, с. 2256.