

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №3, 2007 Химический журнал Армении

542.61+546.562+549.6+543.3

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

Ж. М. АРСТАМЯН и С. Г. МАНГАСАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 XII 2006

Исследовано взаимодействие хлоридного анионного комплекса меди (II) с основным красителем трифенилметанового ряда – бриллиантовым зеленым. Установлены оптимальные условия образования и экстракции ионного ассоциата: кислотность водной фазы, концентрация красителя, подчиняемость основному закону фотометрии, состав ионного ассоциата и т.д. В качестве восстановителя применяется аскорбиновая кислота.

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

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 4.

Содержание меди в природных водах составляет несколько $мкг/мл$. Более высокие концентрации встречаются в загрязненных водах [1]. Хотя медь является необходимым элементом, участвующим в работе ряда ферментов и гормонов, в процессе кроветворения, при повышенных содержаниях она токсична [2]. Поэтому требуется систематический контроль содержания меди в объектах окружающей среды, в частности, в сточных и природных водах. С этой точки зрения большой интерес представляют экстракционно-фотометрические методы определения элементов с применением основных красителей. Ранее нами были применены красители трифенилметанового (ТФМ) ряда: кристаллический фиолетовый (КФ) [3] и малахитовый зеленый (МЗ) [4]. Методы отличаются чувствительностью ($\epsilon=8,5 \cdot 10^4$ (КФ), $\epsilon=8,7 \cdot 10^4$ (МЗ) и избирательностью.

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения другого представителя ТФМ ряда – бриллиантового зеленого (БЗ), 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 комплексонометрическим методом.

Рабочие растворы готовили разбавлением запасного раствора водой.

Растворы красителя БЗ марки "ч.д.а.", аскорбиновой кислоты (лекарственный препарат – витамин С) и хлорида калия (марки «ч.д.а.») готовили растворением навески препаратов в воде и отфильтровывали (кроме KCl). Уксуснокислый буфер готовили из CH_3COOH и CH_3COONa ($\text{pH} \sim 5,5$).

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

Ранее нами [3] было показано, что реакционноспособной формой для образования ионного ассоциата является хлоридный анионный комплекс меди (I). В качестве восстановителя была применена аскорбиновая кислота в среде уксуснокислого буфера ($\text{pH} \sim 5-5,5$).

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, бензол и его гомологи, сложные эфиры уксусной кислоты и др. Наиболее подходящим оказалась смесь дихлорэтана с четыреххлористым углеродом в объемном соотношении (1:2). ОП "холостого опыта" равна нулю. Поэтому далее в качестве раствора сравнения использовали вышеуказанную смесь. Максимум светопоглощения наблюдается при длине волны $\lambda = 625-630 \text{ нм}$. Далее измерения проводили при $\lambda = 625 \text{ нм}$.

Важным фактором, управляющим процессом образования комплексной соли красителя, является концентрация водородных ионов в растворе. Известно, что спектры поглощения водных растворов, особенно ТФМ красителей, нашедших применение в качестве кислотно-основных индикаторов, меняются с изменением $[\text{H}^+]$.

Ранее нами [3] было показано, что уксуснокислая среда оказалась недостаточной для образования и экстракции ионного ассоциата. Поэтому экстракцию проводили в присутствии соляной кислоты. Опыты показали, что медь (I) практически полностью извлекается из 0,5-1,0 н HCl растворов. Применение соляной кислоты одновременно обеспечивает концентрацию хлор-иона для образования хлоридного анионного комплекса меди(I). Поэтому опыты проводили без добавления хлорида калия.

Оптимальная концентрация восстановителя – аскорбиновой кислоты, составляет $4,54 \cdot 10^{-2} - 6,82 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, а красителя – $4,16 \cdot 10^{-4} - 8,32 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. Методом повторной экстракции определен фактор извлечения: $R = 0,97$. Медь (I)

извлекается однократной экстракцией. Экстракционное равновесие создается за 0,5-1 мин. При длительном встряхивании ОП «холостого опыта» увеличивается, что приводит к уменьшению ОП ионного ассоциата. ОП экстрактов сохраняется постоянной в течение 1,5 ч. Окраска экстрактов разрушается под действием дневного света. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при концентрации меди 0,0125-5,0 мкг/мл. На основании данных калибровочного графика рассчитан молярный коэффициент погашения: $\bar{\epsilon} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Спектрофотометрическими методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия установлено, что молярное отношение меди (I) к катиону красителя в ИА равно 1:1 (рис.).

Исследовано также влияние ионов, сопутствующих меди, в водах различной минерализации. Проведенные с этой целью опыты показали, что определению 2,0 мкг меди ($1,04 \cdot 10^{-5} \text{ М}$) не мешают $4,8 \cdot 10^4$ -кратные количества Ca, Mg, Al, Mn; $3,8 \cdot 10^4$ -кратные Ni, Zn; $2,9 \cdot 10^4$ -кратные Co, Cr; Мешают Fe, Cd, Sn.

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

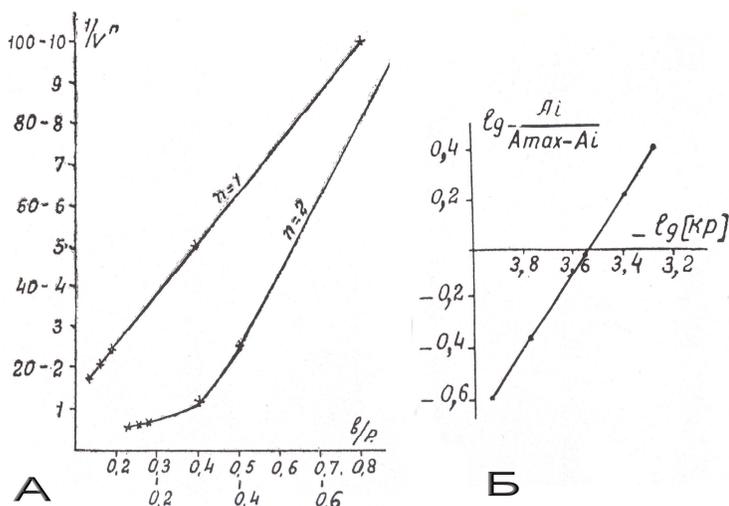


Рис. Определение молярного отношения анионного комплекса меди (I) и катиона БЗ в ионном ассоциате: А – методом прямой линии Асмуса; Б – методом сдвига равновесия.

Определение меди в промстоках и в 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 буферным раствором.

В делительной воронке к аликвотной части раствора (1,0 мл) приливают 1,0 мл буферного раствора, 0,5 мл 0,1136 М раствора аскорбиновой кислоты, через 1-2 мин приливают 2 мл 0,5 н НСl, 0,5 мл 0,1% раствора БЗ, 4 мл смеси (1:2) дихлорэтана с четыреххлористым углеродом, встряхивают 0,5-1,0 мин. После

разделения измеряют ОП органической фазы на спектрофотометре “СФ-16”,
 $b=0,1$ см, $\lambda=625$ нм.

Математическая обработка результатов приведена в таблице.

Таблица

Правильность результатов анализа. Проверка методом добавок

($P=0,95$; $n=6$, $t_{\alpha} = 2,57$)

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			
речная вода	-	3,51	-	-	-
	5,0	8,46	4,95	0,65	4,95±0,067
	10,0	13,62	10,11	0,46	10,11 ±0,049
промстоки	-	8,90	-	-	-
	5,0	13,94	5,04	0,84	5,04±0,044
	10,0	18,86	9,96	0,68	9,96±0,071

Разработанный нами метод более чувствителен, чем методы с КФ и МЗ, а также более чувствителен и избирателен, чем известные в литературе методы определения микрограммовых количеств меди.

ՊՂՆՁԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՔՍՈՐԲՑԻՈՆՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՇՈՂԱԿՆՅԱ ԿԱՆԱԶՈՎ ԲՆԱԿԱՆ ԵՎ ՀՈՍՔԱՋՐԵՐՈՒՄ

Ժ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ և Ս. Հ. ՄԱՄԳԱՍԱՐՅԱՆ

Հետազոտված է պղնձի (II) քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութ՝ շողակնյա կանաչի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է դիքլորէթանի և տետրաքլորածխածնի 1:2 հարաբերությամբ խառնուրդով: 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 գետի աղտոտված ջրում և գալվանական արտադրամասի հոսքաջրերում պղնձի որոշման համար:

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

Zh. M. ARSTAMYAN and S. H. MANGASARYAN

In interaction of cupric chloride anionic complex with threephenylmethane basic dye – brilliant green has been studied. The colored ionic associate could be extracted by dichlorethane:tetrachlorethane (1:2) binary mixture in 0.5-1.0 *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 0,0625-5,0 *mg/ml* copper and the apparent molar absorptivity of the extract at 625 *nm* was $1.01 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The molar ratio between copper (I) chloride complex and brilliant green in ionic associate has been determined by Asmuse straight line and shifts of equilibrium methods, which (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 galvanic waste waters.

The proposed method is very sensitive and simple than those reported earlier.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. М., Гостеолтехиздат, 1963, с. 249.
- [2] Методы анализа пищевых продуктов. М., Наука, 1988, с.245.
- [3] Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г./ Хим.ж.Армении, 2006, т.59, №2, с.48.
- [4] Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г./ Хим.ж.Армении, 2006, т.59, №4, с.82.