

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №5, 2007 Химический журнал Армении

УДК 543.01+668.813+543.4+546.562

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АКРИДИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ КАК
РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА

Ж. М. АРСТАМЯН и К. К. МКРТЧЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 15 IX 2007

Изучено взаимодействие и экстракция хрома(VI) с акридиновыми красителями: акридиновым желтым, акридиновым оранжевым и риванолом. Найдены спектрофотометрические характеристики окрашенных экстрактов: влияние кислотности водной фазы, природы реагента, органического растворителя, формы существования красителя в растворе. Чувствительность методов с применением АК возрастает в ряду АЖ-АО-Р.

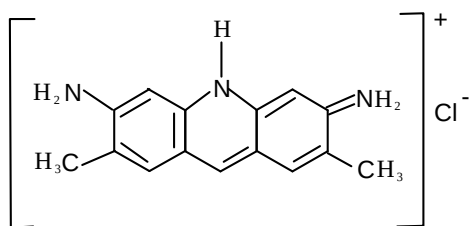
Табл. 1, библи. ссылок 14.

Для определения микрограммовых количеств хрома большое значение имеют экстракционно-абсорбциометрические (ЭА) методы с применением основных красителей. Ранее нами была показана возможность экстракционно-абсорбциометрического определения хрома(VI) акридиновыми красителями (АК): акридиновым желтым (АЖ)[1], акридиновым оранжевым (АО) [2] и риванолом (Р) [3].

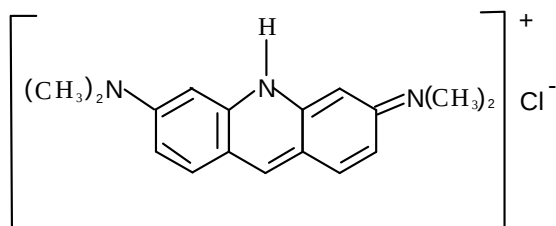
АК отличаются от других красителей тем, что дают низкое фоновое излучение экстрактов, обусловленное незначительным извлечением простой соли красителя. В отличие от других элементов хром(VI) не образует галогенидные комплексы и в растворах находится в виде двухзарядных CrO_4^{2-} или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов, ионные ассоциаты (ИА) которых обладают малой экстракционной способностью[4].

АК являются производными акридина. Применяются как ценные лекарственные препараты (антисептики) и представляют большой аналитический интерес.

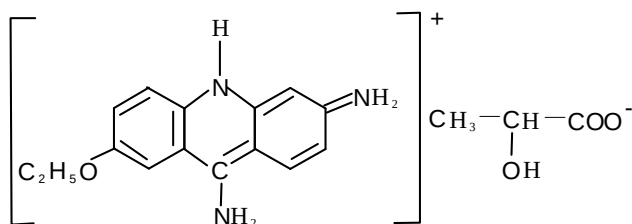
Формулы красителей:



Акридиновый желтый



Акридиновый оранжевый



Риванол

В настоящей работе преследовалась цель дать сравнительную характеристику вышеуказанных красителей как реагентов для ЭА определения хрома(VI).

Экспериментальная часть

Стандартный раствор хрома(VI) готовили растворением в воде точной навески высушенного при 140°C K₂Cr₂O₇. Рабочие растворы готовили разбавлением запасного раствора водой. Растворы красителей готовили растворением навески препаратов марки “ч.д.а.” (АЖ, АО) и лекарственного препарата (Р) в воде и отфильтровали (кроме Р). Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре “СФ-16”, а рН растворов – на потенциометре “ЛПУ-01” со стеклянным электродом.

В качестве растворителей были испытаны марки “х.ч.” и “ч.”, хлорпроизводные предельных углеводородов, бензол и его гомологи, сложные эфиры уксусной кислоты, ацетон, а также бинарные смеси.

Методика работы. В делительной воронке к водному раствору, содержащему хром(VI), приливали краситель, растворитель, после минутного встряхивания разделяли и измеряли ОП органической фазы на спектрофотометре “СФ-16”. Оптимальные условия образования и экстракции хрома(VI) с АК приведены в таблице.

Обсуждение результатов

АК являются производными акридина [5]. Они содержат гетероциклическое ядро, образованное за счет азотного (в виде аминогруппы) мостика в 0,0'-положении к центральному атому углерода. Атом азота повышает цвет красителей. АК содержат также электронодонорные (ЭД) и электроноакцепторные (ЭА) группы. АК с Cr(VI) образуют ионные ассоциаты, однако они проявляют неодинаковую склонность к реакции с Cr(VI), что объясняется структурными различиями, они отличаются по общей основности.

Ионы АЖ (моноацилдиаминоакридин или бензофлавин) представляют собой резонансные гибриды структур [5]. Группы $-NH_2$ катионного красителя могут присоединять протон, проявляя в ослабленной степени свойство основания [6,7].

АО (3,6-тетраметилдиаминоакридин или эухризил 3R) содержит две основные метиламино ($-N(CH_3)_2$) группы и ароматическую систему, поэтому в процессе его связывания действуют как электростатические, так и гидрофобные взаимодействия. Замена Н аминогруппы на $-CH_3$ повышает чувствительность реагента-красителя [8]. При этом уменьшается теплота гидратации ионов, в результате улучшается экстракция.

Р (6,9-диамино-2-этоксиакридинлактат) – молочнокислая соль или лактат этакридина является диаминопроизводным акридина, образует экстрагируемые органическими растворителями ИА не только с галогенидными ацидокомплексами элементов, но и анионами кислородсодержащих кислот [9].

Изучено влияние кислотности водной фазы на степень извлечения ИА. Критерием выбора оптимальной кислотности служила наибольшая разница между ОП ИА и “холостого опыта”. Из таблицы следует, что максимальная экстракция ИА наблюдается соответственно при pH 1 до 2,0 М (АЖ), pH 1 до 1,0 М (АО) и 1,0-1,5 М HCl (Р). Чем более прочный ИА реагент образует с анионом хрома(VI), тем в более кислой среде он извлекается. Данные показывают, что с этой точки зрения красители можно расположить в убывающем ряду: Р–АЖ–АО. Однако оптимальная кислотность и экстракционная способность реагентов зависит от склонности красителей к протонизации. Склонность амино- или замещающих аминогрупп к протонизации обуславливается подвижностью “неподеленности” р-пары электронов азота. Согласно [9,10], АК в растворах могут существовать в четырех формах: непротонированного основания (R), одно- (RH^+) , двух- (RH_2^{2+}) и трехкратнопротонированных (RH_3^{3+}) катионов.

Таблица

Реагент	Экстрагент	λ , нм экстракта	Оптимальная кислотность	Концентрация красителя, М	Подчиняемость закону Бера, мкг/мл	Молярный коэффициент светопоглощения	Коэффициент экстракции, R
АЖ	дихлорэтан + ацетон (3:1)	450-460	pH =1,0 до 2 М HCl	$1,83 \cdot 10^{-3}$ – $2,94 \cdot 10^{-3}$	0,625 – 10	$3,4 \cdot 10^4 \pm 500$	0,98
АО	дихлорэтан + бутилацетат (2:1)	495-500	pH =1,0 до 1 М HCl	$3,9 \cdot 10^{-4}$ – $5,8 \cdot 10^{-4}$	0,625 – 6,25	$4,45 \cdot 10^4 \pm 500$	0,982
Р	дихлорэтан + ацетон (1:1) Ахол = 0	350-365	1,0-1,5 М HCl	$>1,2 \cdot 10^{-3}$	0,15 – 6,25	$7,0 \cdot 10^4$	0,98

Присоединение первого и второго протонов к основанию сопровождается bathochromным (длинноволновым) сдвигом спектров поглощения, а спектр поглощения формы (RH_3^{3+}) сдвинут в коротковолновую область. С другой стороны, второй протон к однозарядному катиону присоединяется в довольно кислых растворах. опыты показали, что в пределах оптимальной кислотности образования и экстракции ионных ассоциатов АК принимает участие однозарядная форма красителей. Это хорошо согласуется с теорией экстракции, поскольку молярное отношение катионов красителей к аниону составляет 1:1, что было установлено методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия. Одновременно подтверждается и тот факт, что хром(VI) также образует однозарядный анион HCrO_4^- . Таким образом, состав ИА можно представить так: $[\text{R}^+][\text{HCrO}_4^-]$.

Важную роль играет также природа растворителя. Из многочисленных испытуемых растворителей пригодным оказался только дихлорэтан. Однако в присутствии АО дихлорэтан экстрагирует также краситель в виде простой соли, поэтому Ахол дает высокое значение. С целью понижения ОП “холостого опыта” были испытаны бинарные смеси дихлорэтана с другими растворителями. Лучшей оказалась смесь дихлорэтана с бутилацетатом (2:1). Следует отметить, что в присутствии АЖ и Р дихлорэтан экстрагирует только ИА ($\text{Ахол}=0$). Однако ОП ИА также дает низкое значение. С целью повышения чувствительности метода экстракцию проводили в присутствии бинарной смеси дихлорэтана с ацетоном [11]. Лучшей оказалась смесь (3:1) АЖ и (1:1) Р. Ацетон разрушает ИА, освобождается длительное время устойчивое в ацетоне эквивалентное количество красителя. Это значительно увеличивает ОП экстрактов ИА хрома(VI) [12].

Методом повторной экстракции [13] рассчитан коэффициент экстракции (R), т.е. степень однократного извлечения. Из таблицы следует, что во всех случаях $R=0,98-0,982$. Экстракционное равновесие достигается за 0,5-1,0 мин, т.е. в момент установления равновесия в системе “водный раствор–органический растворитель” скорости экстракции и реэкстракции становятся равными.

Степень извлечения ИА зависит также от концентрации красителя. Для этого в водную фазу, имеющую постоянный компонентный состав, вводили различные количества АК. опыты показали, что с увеличением концентрации красителей до оптимальной ОП экстрактов ИА соответственно увеличивается, что связано с уменьшением реэкстракции ИА [14]. Из таблицы следует, что при применении смеси дихлорэтана с ацетоном концентрация красителей (АЖ, Р) составляет $\sim 10^{-3}\text{M}$. А при применении более полярного растворителя смеси дихлорэтана с бутилацетатом концентрация красителя АО составляет $\sim 10^{-4}\text{M}$, что связано с дезагрегацией красителя, входящего в состав ИА, и образованием мономерных форм с высоким молярным коэффициентом погашения.

Исследование степени извлечения хрома(VI) от его концентрации во всех случаях показало прямолинейную зависимость ОП экстрактов ионных ассоциатов от концентрации хрома, т.е. соблюдается подчиняемость основному закону фотометрии (см. табл.). Это позволяет применить разработанные методы с АК для определения

микрограммовых количеств хрома в природных и сточных водах, а также в молоке и молочных продуктах.

На основании данных калибровочного графика рассчитан средний молярный коэффициент погашения. Из таблицы следует, что чувствительность методов возрастает в ряду АЖ–АО–Р. Следует отметить, что разработанные методы проявляют сравнительно низкую чувствительность, однако отличаются высокой селективностью, т. к. хром можно определить в присутствии 10^3 – 10^4 -кратных количеств сопутствующих хрому многочисленных ионов. Таким образом, методы становятся более доступными для заводских лабораторий.

ԱՎՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹԵՐԻ ՀԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ ՈՐՊԵՏ ԱԶԴԱՆՑՈՒԹԵՐ ՔՐՈՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՐՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Ճ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ և Կ. Կ. ՄԿՐՏՅԱՆ

Հետազոտված է քրոմի(VI) փոխազդեցությունը ալրիդինային շարքի ներկանյութեր՝ ալրիդինային դեղինի (ԱԴ), ալրիդինային նարնջագույնի (ԱՆ) և ռիվանոլի (Ր) հետ: Ցույց է տրված ներկանյութի բնույթի, միջավայրի թթվության, օրգանական լուծիչի ազդեցությունը իոնական ասոցիատի լուծահանման ընթացքի վրա: Ըստ մեթոդի, զգայունության աճման հաստատված է հետևյալ շարքը՝ ԱԴ–ԱՆ–Ր:

COMPARATIVE CHARACTER OF BASIC ACRIDINE DYES AS REAGENTS FOR EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF CHROMIUM

Zh. M. ARSTAMYAN and K. K. MKRTCHYAN

The interaction and solvent extraction of chromium (VI) with acridine basic dyes: acridine yellow (AY), acridine orange (AO) and rivanolum (R) has been studied spectrophotometrically. The effect of the nature of the reagent, acidity of water phase, organic solvent on the extraction has been discussed. The colored ionic associates could be extracted by binary mixture dichlorethane and acetone (3:1) (AY), (1:1) (R) and dichlorethane:butyl acetate (2:1) (AO). It has been shown that acridine dyes exist one protonated form on the optimal acidity solutions: pH1 to 2 M HCl (AY); pH1 to 1,5 M HCl (AO); 1,5-2,0 M HCl (R).

The all dyes have an one positive charge and formula of ionic associate is $[R^+][HCrO_4^-]$. The sensitivity of acridine dyes with regard chromium follows the order: AY-AO-R.

The proposed methods are very selective and there are few interferences from co-existing ions.

Methods elaborated have been applied for determination of Cr (VI) in natural and waste waters, milk and milk products.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Арстамян Ж.М., Мкртчян К.К.* // Хим.ж.Армении, 2006, т.59, №3, с.39.
- [2] *Арстамян Ж.М., Мкртчян К.К.* // Хим.ж.Армении, 2007, т.60, №3, с.476.
- [3] *Мкртчян К.К. Арстамян Ж.М.* // Ученые записки ЕГУ, 2007, №2, с.145.
- [4] *Яцимирский К.Б.* // Изв. вузов, Химия и химич.технология, 1960, т.3, с.823
- [5] *Венкатараман К.* Химия синтетических красителей. М., Госхимиздат, 1956, т.2, с.866.
- [6] *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей. Л., Наука, 1967, с.615
- [7] *Шемелева Г.Г., Багдасаров К.Н., Рубцова О.К.* // Изв. Северо-кавказского научного центра высшей школы. 1978, №2, с.43.
- [8] *Щербов Д.П.* // Заводская лаборатория, 1952, т.18, №11, с.1310.
- [9] *Григорян Л.А., Лебедева С.А., Саркисян К.В., Григорян Р.А.* //Журнал аналитической химии, 1988, т.43, №6, с.999.
- [10] *Головина А.П., Сапежинская С.М., Рунов В.К., Левшин Л.В.* // Журнал аналитической химии, 1980, т.35, №12, с.2400.
- [11] *Павлова Н.Н., Блюм И.А.* // Сб. "Методы химического анализа минерального сырья", 1963, вып.7, с.58
- [12] *Добкина Б.М.* // Заводская лаборатория, 1973, т.39, №3, с.671.
- [13] *Киш П.П., Букович А.М.* // Укр.хим.ж., 1969, т.35, №11, с.1290.
- [14] *Бабянскас А.А., Раманаускас Э.И., Буникене Л.В., Сапрагонене М.С.* //Научные труды ВУЗ Литовск.ССР, 1982, т.24, №1, с.9.