

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ**

---

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №1, 2008** Химический журнал Армении

542.61+546.562+549.6+543.3

**ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ  
МЕТИЛОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ В ПРИРОДНЫХ  
И СТОЧНЫХ ВОДАХ**

**Ж. М. АРСТАМЯН и С. Г. МАНГАСАРЯН**

Ереванский государственный университет

Поступило 5 IX 2007

Исследовано взаимодействие хлоридного анионного комплекса меди (I) с основным красителем трифенилметанового ряда – метиловым зеленым. Образующийся ионный ассоциат извлекается этилацетатом. Установлены оптимальные условия образования и экстракции ионного ассоциата: кислотность водной фазы, концентрация красителя, подчиняемость основному закону фотометрии, состав ионного ассоциата и т.д. Для восстановления меди (II) применяется аскорбиновая кислота.

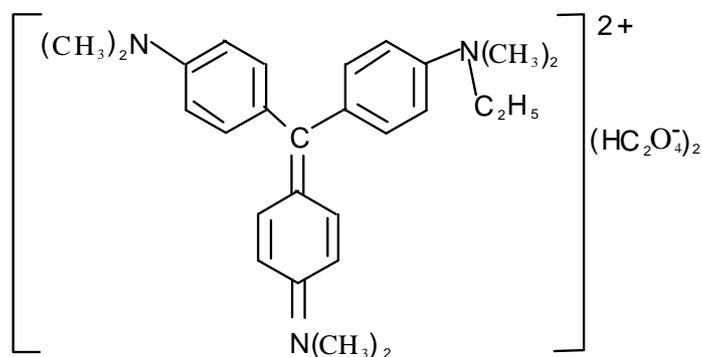
Разработанная методика применена для определения меди в промстоках металлургического производства и в природных водах.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

Медь является необходимым элементом, участвующим в работе ряда гормонов и ферментов, однако при повышенных содержаниях она токсична [1]. В природных водах медь встречается как в ионной форме, так и в виде комплексных соединений и не превышает несколько *мкг/мл*. Более высокие концентрации меди встречаются в промстоках и в других загрязненных водах [2]. Охрана окружающей среды требует систематического контроля за содержанием меди в различных объектах. С этой целью приведенные в литературе методы немногочисленны. Ранее для определения микрограммовых количеств меди нами был применен экстракционно-абсорбциометрический метод с применением основных красителей трифенилметанового (ТФМ) ряда – кристаллического фиолетового (КФ) [3], малахитового зеленого (МЗ) [4] и бриллиантового зеленого (БЗ) [5]. Методы отличаются чувствительностью и избирательностью. Установлено, что реакционноспособной формой для определения меди является хлоридный комплекс меди (I). Для восстановления меди (II) применена аскорбиновая кислота в среде уксуснокислого буфера.

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения другого представителя ТФМ ряда – метилового зеленого (МЗ). В отличие от других красителей МЗ имеет двухзарядный катион.

Формула метилового зеленого:



Согласно литературным данным, такие красители малореакционноспособны и образуют неэкстрагирующиеся ИА. С этой точки зрения взаимодействие меди (II) с МЗ представляет большой интерес и никем не изучено.

### 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. Титр запасного раствора устанавливали комплексометрическим методом. Рабочие растворы готовили разбавлением запасного раствора водой.

Навески препаратов МЗ марки «Reanal» и аскорбиновой кислоты (лекарственный препарат – витамин С) растворяли в воде и отфильтровали. Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре "СФ-16", а pH растворов – на потенциометре "ЛПУ-01" со стеклянным электродом.

Предварительными опытами установлено, что реакционноспособной формой является хлоридный анионный комплекс меди (I). В качестве восстановителя применена аскорбиновая кислота [3] в среде уксуснокислого буфера (pH ~ 5,5).

С целью установления оптимальных условий определения меди экстракцию проводили в зависимости от основных факторов. Так, для извлечения ионного ассоциата меди с МЗ в качестве экстрагентов испытаны хлорпроизводные предельных углеводородов, бензол и его гомологи, сложные эфиры уксусной кислоты и др. Опыты показали, что лучшим экстрагентом оказался этилацетат. Привлекает внимание тот факт, что ОП "холостого опыта" Ахол = 0. Максимальное светопоглощение экстрактов ИА наблюдается при длине волны  $\lambda = 625-630 \text{ нм}$ . Далее измерения проводили при  $\lambda = 626 \text{ нм}$ . Медь практически полностью извлекается из 1-2 н солянокислых растворов. Применение соляной кислоты одновременно

обеспечивает концентрацию хлор-иона для образования хлоридного анионного комплекса меди(I). Поэтому далее опыты проводили без добавления хлорида калия.

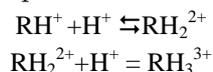
Оптимальная концентрация красителя составляет  $1,72 \cdot 10^{-4}$ - $9,56 \cdot 10^{-4}$ М, а аскорбиновой кислоты –  $2,5 \cdot 10^{-2}$ - $4,0 \cdot 10^{-2}$ М. Экстракционное равновесие создается за 0,5 мин. Методом повторной экстракции определен фактор извлечения:  $R=0,98$ . Медь (I) практически полностью извлекается из водных растворов однократной экстракцией.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при концентрации меди 0,156-2,5 мкг/мл, что составляет  $1,2 \cdot 10^{-6}$ - $1,9 \cdot 10^{-6}$  моль/л. На основании данных калибровочного графика рассчитан молярный коэффициент погашения:

$$\bar{\epsilon} = 1,09 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Исследовано влияние ионов, сопутствующих меди, в объектах окружающей среды, в частности, природных и сточных водах. Определению 2 мкг меди не мешают  $3,6 \cdot 10^4$ -кратные количества Са, Mg;  $3,2 \cdot 10^4$ -кратные Al, Zn;  $6,4 \cdot 10^3$ -кратные Ni, Co;  $2 \cdot 10^2$ -кратные Mn. Мешают: Fe, Cd.

Спектрофотометрическими методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия установлено, что молярное отношение меди (I) к катиону красителя в ИА равно 1:1. Несмотря на то, что исходные формы катиона МЗ и аниона меди (II) двухзарядные, в состав ИА входят однозарядные ионы. Это объясняется тем, что экстракция осуществляется при низкой кислотности водной фазы, где краситель переходит в реакционноспособную однозарядную форму. Известно, что ТФМ красителя в той или иной степени подвергаются протонизации в более кислых растворах, т.е. при увеличении кислотности среды возможно образование двух или более протонизированных форм красителей.



При восстановлении меди(II) образуется  $\text{CuCl}_2^-$  однозарядная форма. Таким образом, состав ИА можно представить в виде:  $[\text{RH}]^+[\text{CuCl}_2]^-$ .

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

### Определение меди в промстоках и в речной воде

После отстаивания и отфильтрования пробу воды<sup>1</sup> (25 мл) выпаривают досуха в корундовой чашке. Сухой остаток растворяют в уксуснокислом буферном растворе, и в 25 мл мерной колбе доливают до метки тем же буферным раствором.

В делительной воронке к аликвотной части раствора (1,0 мл) приливают 1,0 мл уксуснокислого буфера, 0,5 мл 0,05 М раствора аскорбиновой кислоты, через 2-3 мин приливают 1 мл 1 N HCl, 0,5 мл 0,025% раствора МЗ, 4 мл этилацетата. После минутного встряхивания разделяют и измеряют ОП экстракта на спектрофотометре "СФ-16" при длине волны  $\lambda=626$  нм,  $b=0,1$  см.

Математическая обработка результатов приведена в таблице.

**Правильность результатов анализа. Проверка методом добавок  
(P=0,95; n=6,  $t_{\alpha} = 2,57$ )**

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			
промстоки (фильтрат)	-	2,8			
	5,0	7,86	5,06	1,25	5,06±0,175 (5,235 - 4,885)
	10,0	12,75	9,95	1,35	9,95±0,14 (10,09 - 9,81)
речная вода (фильтрат)	-	0,9			
	5,0	6,0	5,10	1,10	5,1±0,1 (5,2-5,0)
	10,0	11,10	10,2	1,40	10,2±0,16 (10,36-10,04)

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-ԱԲՍՈՐԲՑԻՈՍԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՄԵԹՈԴԱՅԻՆ ԿԱՆԱՉՈՎ  
ԲՆԱԿԱՆ ԵՎ ՀՈՍՔԱԶՐԵՐՈՒՄ**

**Ժ. Մ. ԱՌՍԱՄՅԱՆ և Ս. Հ. ՄԱՆԳԱՍԱՐՅԱՆ**

Հետազոտված է պղնձի (I) քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութ՝ մեթիլային կանաչի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է էթիլացետատով: Հաստատված են իոնական ասոցիատի առաջացման և լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ ջրային միջավայրի թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, իոնական ասոցիատի բաղադրությունը, լուծահանման ընտրողականությունը և այլն: Որպես պղնձի (II) վերականգնիչ կիրառվել է ասկորբինաթթուն:

Մշակված մեթոդիկան կիրառվել է մետալուրգիական արտադրամասի հոսքաջրերում և գետի աղտոտված ջրում պղնձի որոշման համար:

## EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF COPPER BY METHYLGREEN IN NATURAL AND WASTE WATERS

Zh. M. ARSTAMYAN and S. H. MANGASARYAN

In interaction of cupric chloride anionic complex with threephenylmethane basic dye – methyl green has been studied. The colored ionic associate could be extracted by ethyl acetate 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 0,156-2,5 *mkg/ml* copper and the apparent molar absorptivity of the extract at 626 *nm* was  $1.09 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . The molar ratio between copper (I) chloride complex and methylgreen 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 metallurgy waste waters.

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

### 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] 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
- [5] Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г. // Хим.ж.Армении, 2007, т.60, №3, с.471.
- [6] Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы анализа. М., Наука, 1970, с.34.