

Химия

УДК 543.4+546.766+549.6

Ж.М. АРСТАМЯН, В.М. МЕЛЬНИКОВА-ШАРОВА

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ХРОМА ФУКСИНОМ В ПРОМСТОКАХ, ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ

Изучено взаимодействие хрома (VI) с основным красителем трифенилметанового ряда – фуксином. Образующийся ионный ассоциат извлекается однократной экстракцией ($R=0.97$) дихлорэтаном из солянокислых растворов ($pH\ 1,0-0,5M$). Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале концентрации хрома $0,012-5,0\text{ мкг/мл}$, $\bar{\epsilon}_{\text{max}} = 5 \cdot 10^4 \pm 500 (\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$. Молярное отношение компонентов в ионном ассоциате равно $1 : 1$. Определению хрома мешают железо и сурьма. Разработанная методика была применена для определения микрограммовых количеств хрома (VI) в промстоках гальванического производства, почве и фасоли.

В настоящее время охрана окружающей среды требует систематического контроля содержания различных токсичных элементов, в частности хрома в промстоках, почвах и др. объектах.

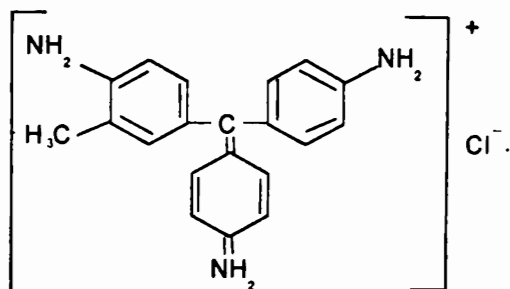
Важное значение имеет селективное определение хрома (VI) в присутствии хрома (III). Эти формы наиболее стабильны и имеют существенное физиологическое значение. Хром (III) – необходимый компонент для метаболизма глюкозы и жиров. Хром (VI) может стать причиной для новообразований. Ранее был описан экстракционно-атомно-абсорбционный метод определения хрома (VI) в почве. Однако при подготовке почвы необходимо выделить и разделить эти формы хрома, затем уже проводить анализ [1].

Ранее для определения хрома нами были применены основные красители трифенилметанового [2–4], тиазинового [5, 6], родаминового [7, 8], оксазинового [9] и др. рядов.

Данная работа посвящена изучению возможности применения другого представителя трифенилметанового (ТФМ) ряда – фуксина.

В отличие от других ТФМ красителей, фуксин содержит несколько лиофильных $-NH_2$ -групп. Согласно литературным данным, такие красители проявляют малую экстракционную способность. С этой точки зрения исследование взаимодействия хрома (VI) с фуксином представляет большой интерес и никем не проводилось.

Формула красителя такова:



Экспериментальная часть. Стандартный раствор хрома (VI) готовили растворением в воде точной навески высушенного $K_2Cr_2O_7$ при $140^\circ C$, а красителя – растворением навески препарата марки ч.д.а. в воде и отфильтровывали. Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-16, значение рН водной фазы – на потенциометре ЛПУ-01 со стеклянным электродом.

Предварительными опытами было установлено, что фуксин с хромом (VI) образует ионный ассоциат розового цвета. Для установления оптимальных условий образования и экстракции ионного ассоциата 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.

Для извлечения ионного ассоциата наиболее эффективным оказался дихлорэтан*. Максимум светопоглощения дихлорэтановых экстрактов ионного ассоциата наблюдается при длине волны $\lambda = 535 - 540 \text{ нм}$. Хром (VI) практически полностью извлекается из растворов HCl (рН 1,0 до 0,5M) в присутствии $7,55 \cdot 10^{-3} - 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ красителя. Экстракционное равновесие создается за 1 мин. Методом повторной экстракции определен фактор извлечения: $R = 0,97$. Хром (VI) практически полностью переходит в органическую фазу однократной экстракцией. ОП дихлорэтановых экстрактов сохраняется постоянной в течение 2 ч. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при концентрации хрома $0,012 - 5,0 \text{ мкг/мл}$. На основании калибровочного графика рассчитан средний молярный коэффициент погашения: $\bar{\epsilon}_{537} = 5 \cdot 10^4 \pm 500 (\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$.

Исследовано влияние ионов, сопутствующих хрому в объектах окружающей среды. Определению $2,0 \text{ мкг}$ хрома не мешают $5,6 \cdot 10^4$ -кратные количества Ca; $2,84 \cdot 10^4$ -кратные Ni, Mg, Al; $2,6 \cdot 10^4$ -кратные Cu, Zn; $2,93 \cdot 10^2$ -кратные Cd. Мешают железо, сурьма.

Методами Асмуса и сдвига равновесия установлено отношение катиона красителя к аниону хрома (VI), равное 1 : 1. Состав ионного ассоциата можно представить так: $[\text{краситель}]^+ \text{HCrO}_4^-$.

Разработанная методика была применена для определения хрома (VI)

* При необходимости следует провести дополнительную очистку перегонкой.

в промстоках гальванического производства*, в почве с территории завода (НИТИМ, г. Ереван) и в фасоли Араратской долины.

Определение хрома (VI) в промстоках. Пробу воды (25мл) упаривают досуха, остаток растворяют в 0,5М HCl. Раствор переливают в мерную колбу емкостью 25мл, доливают до метки 0,5М HCl.

В делительной воронке к аликвотной части раствора добавляют 0,5М HCl до конечного объема водной фазы – 4,5мл, приливают 0,5мл 0,025%-го раствора фуксина, 5мл дихлорэтана, встряхивают 1мин, органическую фазу отделяют и измеряют ОП на спектрофотометре СФ-16 при длине волны $\lambda = 537\text{нм}$, $b=0,1\text{см}$. Результаты приведены в таблице.

Определение хрома в промстоках, почве и фасоли. Правильность результатов анализа. Проверка методом добавок ($p=0,95$, $n=6$)

Объект	Ион	Хром, мкг		ΔC_r	$S_r \cdot 10^{-2}$	$\Delta C_r \pm t_\alpha \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$
		введено	найдено			
промстоки	Cr(VI)	–	2,0			
		10	12,12	10,12	3,92	$10,12 \pm 0,33$
		10	11,85	9,85	3,85	$9,85 \pm 0,28$
почва	Cr(VI)	–	3,83			
		10	13,78	9,95	2,50	$9,95 \pm 0,21$
		10	14,12	10,29	2,53	$10,29 \pm 0,28$
	Cr(III)	–	2,55			
		10	12,85	10,30	2,28	$10,30 \pm 0,25$
		10	12,45	9,90	2,15	$9,90 \pm 0,30$
фасоль	Cr(VI)	–	–			
		10	10,35	10,35	2,33	$10,35 \pm 0,26$
		10	9,85	9,85	2,18	$9,85 \pm 0,23$

Определение хрома в почве. Навеску почвы (5г) прокалывают в муфельной печи 1,5–2,0ч при температуре красного каления ($500\text{--}550^\circ\text{C}$) в фарфоровой чашке. После охлаждения добавляют 5мл HCl (пл. 1,19), 5мл HNO_3 (пл. 1,4). Раствор упаривают досуха на водяной бане. Сухой остаток растворяют при нагревании в 0,5М HCl, фильтруют в 25мл мерной колбе и доливают до метки 0,5М HCl (колба 1).

*Определение хрома (VI) в присутствии хрома (III) **.* В делительной воронке к аликвотной части раствора (2мл, колба 1) добавляют 2,5мл 0,5М HCl, 0,5мл 0,025%-го раствора фуксина, далее продолжают определение хрома (VI) по вышеописанной методике (результаты см. в табл.).

Определение суммарного содержания хрома. Раствор почвы (10мл, колба 1) упаривают досуха в фарфоровой чашке. Приливают 5–7мл 1М

* После очистки сточных вод от хрома (VI) путем его восстановления гидросульфитом натрия до хрома (III) проводится контроль оставшегося хрома (VI).

** При наличии мешающих ионов предварительно отделяют Cr (VI). К раствору почвы (10мл, колба 1) добавляют 300мг Fe (III), 0,5г NH_4Cl , нагревают до $70\text{--}80^\circ$, приливают по каплям NH_4OH до pH 8–9. Фильтруют, к раствору добавляют 0,5М HCl до кислой реакции, затем переносят в 25мл мерную колбу и доливают до метки 0,5М HCl.

раствора NaOH, 3–4 мл 3%-го H_2O_2 . Затем нагревают до 70–80°, оставляют на кипящей бане 10–15 мин. При образовании осадка раствор фильтруют, осадок промывают 2–3 раза водой. Для удаления избытка H_2O_2 раствор упаривают досуха, приливают 5–7 мл воды, снова выпаривают досуха (полноту удаления H_2O_2 проверяют $KMnO_4$ в капле раствора на часовом стекле). Сухой остаток растворяют в 0,5М HCl, переносят в 25 мл мерную колбу, доливают до метки 0,5М HCl.

В делительной воронке к аликвотной части раствора добавляют 0,5М HCl до конечного объема – 4,5 мл, далее продолжают определение хрома (VI) по вышеописанной методике (результаты см. в табл.).

Определение хрома (VI) в фасоли. Навеску пробы (3 г) озоляют в корундовом или фарфоровом тигле при 500–600°C. Остаток смачивают водой, приливают 2 мл HNO_3 (пл. 1,40). Раствор упаривают до влажных солей, тигель ставят в слабонагретый муфель на 10 мин, охлаждают, сухой остаток* растворяют в 0,5М HCl, переносят в 25 мл мерную колбу, доливают до метки 0,5М HCl.

В делительной воронке к аликвотной части раствора (2 мл) добавляют 2,5 мл 0,5М HCl, далее продолжают анализ по методике определения хрома (VI) в промстоках (результаты см. в табл.).

Таким образом, при использовании более высокополярного растворителя – дихлорэтана нам удалось осуществить экстракцию ионного ассоциата хрома (VI) с фуксином-красителем, содержащим несколько леофильных $-NH_2$ -групп.

Разработанный нами метод отличается избирательностью и дает возможность определить хром (VI) в присутствии хрома (III), однако по чувствительности уступает методам с другими красителями трифенилметанового ряда.

Кафедра аналитической химии

Поступило 10.04.2002

ЛИТЕРАТУРА

1. Коренман Я.И., Копач С., Калембкневич Я., Филар Л., Папчак Б. – Ж. аналит. химии, 2000, т. 55, № 1, с. 31.
2. Арстамян Ж.М., Акопян С.В. – Межвуз. сб.: Химия и химич. технология, 1983, вып. 2, с. 64.
3. Арстамян Ж.М. – Ученые записки ЕГУ, 1985, № 1, с. 86.
4. Арстамян Ж.М. – Ученые записки ЕГУ, 1986, № 1, с. 101.
5. Арстамян Ж.М. – Хим. ж. Армении, 1998, т. 51, № 2, с. 28.
6. Арстамян Ж.М. – Ученые записки ЕГУ, 1997, № 2, с. 32.
7. Арстамян Ж.М., Каринян Р.С. – Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 7, с. 442.
8. Арстамян Ж.М. – Ученые записки ЕГУ, 1989, № 2, с. 77.
9. Арстамян Ж.М. – Хим. ж. Армении, 1999, т. 52, № 1–2, с. 43.

* При определении суммарного содержания хрома предварительно окисляют хром (III) до хрома (VI), затем проводят экстракцию хрома (VI) по методике определения его в почве.

ՔՐՈՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՐՍՈՐԲՑԻՈՄՆՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
ՖՈՒՔՍԻՆՈՎ ՀՈՍՔԱՋՐԵՐՈՒՄ, ՀՈՂՈՒՄ ԵՎ ԲՈՒՅՍԵՐՈՒՄ

Ամփոփում

Հետազոտված է քրոմի (VI) փոխազդեցությունը տրիֆենիլմեթանային շարքի հիմնային ներկանյութ ֆուքսինի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ ($R=0,97$) լուծահանվում է դիքլորէթանով աղաթթվային լուծույթներից ($pH\ 1,0-0,5\ M$): Լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվում է քրոմի $0,012-5,0\ մկգ/մլ$ քանակների դեպքում: Մարման մոլային գործակիցը՝ $\bar{\epsilon}_{377} = 5 \cdot 10^4 \pm 500\ (լ \cdot մոլ^{-1} \cdot սմ^{-1})$:

Բաղադրիչների մոլային հարաբերությունը իոնական ասոցիատում կազմում է $1 : 1$: Քրոմի որոշմանը խանգարում են երկաթը և անտիմոնը:

Մշակված մեթոդը կիրառվել է գալվանական արտադրամասի հոսքաջրերում, հողում և լճերում մեջ քրոմի միկրոգրամային քանակների որոշման համար:

J.M. ARSTAMIAN, V.M. MELNIKOVA-SCHAROVA

EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF CHROMIUM
BY FUXINE IN WASTE WATERS, SOIL AND PLANTS

Summary

An interaction of chromium (VI) with basic dye of triphenylmethane row fuxine has been studied. Formed ion associate once-through extracted by the dichloroethane from $pH\ 1,0$ to $0,5\ M$ hydrochloric acid solutions. The ion associate is submitted to the main law of spectrophotometry in the $0,012-5,0\ mcg/ml$ range of chromium contents, $\bar{\epsilon}_{377} = 5 \cdot 10^4 \pm 500\ (l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$.

The molar ratio between chromium (VI) anion and fuxine cation in formed compound has been determined, which is $1 : 1$. The determination of chromium is hindered by iron and antimony.

The suggested method was applied in microgram amounts of chromium (VI) ion determination in waste waters of galvanic manufacture in soils and haricot.