

Химия

УДК 542.61+546.562+549.6+543.3

С. Г. МАНГАСАРЯН, Ш. В. МКРТЧЯН, Ж. М. АРСТАМЯН

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

Изучено взаимодействие меди (II) с основным красителем трифенилметанового ряда бриллиантовым зеленым. Образующийся ионный ассоциат извлекается бензолом однократной экстракцией ($R=0,97$) из 0,5–1,0 *N* сернокислых растворов. Установлено, что реакционноспособной формой является медь (I). В качестве восстановителя применяется аскорбиновая кислота. Для образования хлоридного анионного комплекса меди (I) используется хлорид калия. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале концентрации меди 0,2–6,25 *мкг/мл*, $\epsilon = 82300 \pm 700$ (*л·моль⁻¹·см⁻¹*). Мольное соотношение компонентов в ионном ассоциате равно 1:1.

Разработанная методика применена для определения меди (II) в промстоках металлургического производства и подземных водах.

Медь встречается в природных водах как в ионной форме, так и в виде комплексных соединений в микрограммовых количествах. Более высокие концентрации меди встречаются в промстоках и других загрязненных водах [1]. Она является необходимым элементом, участвующим в работе ряда ферментов и гормонов, однако при повышенных содержаниях обладает токсичностью [2]. Поэтому аналитический контроль за содержанием меди в объектах окружающей среды, в частности в водах различной минерализации, нужно проводить достаточно надежными методами. Приведенные в литературе такие методы немногочисленны. Для текущих исследований применяется малочувствительный колориметрический метод с диэтилдитиокарбаматом свинца [3] ($\epsilon = 13000$ *л·моль⁻¹·см⁻¹*), дитизоном ($\epsilon = 35000$ *л·моль⁻¹·см⁻¹*) [4]. Для определения меди в природных водах предложен метод пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии с предварительным концентрированием меди на мини-колонке, заполненной силикагелем, и элюированием ее азотной кислотой [5].

Ранее для определения микрограммовых количеств меди нами был применен экстракционно-абсорбциометрический метод с применением основных

красителей трифенилметанового (ТФМ) ряда кристаллического фиолетового (КФ) [6] и малахитового зеленого (МЗ) [7]. Методы отличаются чувствительностью ($\varepsilon = 8,5 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (КФ), $8,7 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (МЗ)) и избирательностью. Экстракцию ионных ассоциатов проводили из солянокислых растворов.

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения другого представителя ТФМ ряда бриллиантового зеленого (БЗ) в сернокислой среде. Для образования хлоридного анионного комплекса меди (I) добавляли KCl.

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 комплекснометрическим методом [8]. Рабочие растворы готовили разбавлением запасного раствора водой. Навески препаратов БЗ (марки ч.д.а.), аскорбиновой кислоты (витамин С) и хлорида калия (марки ч.д.а.) растворяли 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, pH растворов – на потенциометре ЛПУ-01 со стеклянным электродом.

Для выбора экстрагента были испытаны хлорпроизводные предельных углеводов, ароматические углеводороды, сложные эфиры уксусной кислоты и др. Наиболее подходящим оказался бензол. Максимум светопоглощения наблюдался при длине волны $\lambda = 625\text{--}635 \text{ нм}$. ОП экстрактов «холостого опыта» равняется нулю. Далее измерение проводили при $\lambda = 625 \text{ нм}$. В качестве раствора сравнения использовали бензол.

Ранее [6] нами было показано, что реакционноспособной формой для образования ионного ассоциата (ИА) является хлоридный анионный комплекс меди (I). В качестве восстановителя применялась аскорбиновая кислота в среде уксуснокислого буфера ($\text{pH} \sim 5,5$). Проведенные с этой целью опыты показали, что восстановление меди (II) может происходить в присутствии $3,64 \cdot 10^{-2} \text{--} 5,46 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ аскорбиновой кислоты. Однако для образования ИА уксуснокислой среды оказалось недостаточно, поэтому для экстракции ИА добавляли также серную кислоту. Медь (I) практически полностью извлекается из $0,5\text{--}1,0 \text{ N}$ по H_2SO_4 растворов в присутствии $2 \cdot 10^{-1} \text{--} 3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ KCl. Оптимальная концентрация красителя составляет $8,32 \cdot 10^{-4} \text{--} 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Методом повторной экстракции определен фактор извлечения $R=0,97$. Медь (I) извлекается однократной экстракцией. Экстракционное равновесие создается за $0,5 \text{ мин}$. ОП экстрактов сохраняется постоянной в течение двух часов. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при концентрации меди $0,2\text{--}6,25 \text{ мкг / мл}$. На основании данных калибровочного графика рассчитан молярный коэффициент погашения $\bar{\varepsilon} = 82300 \pm 700 (\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$. Спектрофотометрическими методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия установлено, что молярное отношение

меди (I) к катиону красителя в ИА равно 1:1. Состав ИА можно представить как $[B3]^+[CuCl_2]^-$.

Исследовано также влияние ионов, сопутствующих меди в водах различной минерализации. Определению 2 мкг меди не мешают: $4,1 \cdot 10^4$ -кратные количества Mg, Ca, Al, Mn; $3,95 \cdot 10^4$ -кратные Zn, Co, Ni; $3,2 \cdot 10^3$ -кратные Pb, Cr, Fe. Мешают Cd, Au, Sn.

Определение меди в промстоках и подземных водах. После отстаивания и отфильтровывания пробу воды (25 мл), предварительно очищенную от тяжелых металлов, в корундовой чашке выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в уксуснокислом буферном растворе и им же доливают 25 мл мерную колбу до метки. В делительной воронке к аликвотной части раствора (1,0 мл) приливают 1,0 мл уксуснокислого буфера, 0,5 мл 0,09 М раствора аскорбиновой кислоты, через 2–3 мин приливают 2,0 мл 1,0 N H₂SO₄, 0,5 мл 0,5 N KCl, 0,5 мл 0,1%-го раствора БЗ, 4 мл бензола. После минутного встряхивания разделяют и измеряют ОП бензольного экстракта на спектрофотометре СФ–16, $\lambda=625$ нм, $v=0,1$ см. Математическая обработка результатов приведена в таблице.

Правильность результатов анализа. Проверка методом добавок (P=0,95; n=6; t_α=2,57)

Объект	Cu, мкг		$\Delta\bar{C}_x$	Sr·10 ⁻²	$\Delta\bar{C}_x \pm t_\alpha \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$, мкг
	введено	найдено			
промстоки (фильтрат)	–	1,9			
	5,0	6,97	5,07	2,1	5,07 ± 0,115
	10,0	11,84	9,94	1,1	9,94 ± 0,105
подземная вода	–	2,35			
	5,0	7,45	5,10	2,19	5,10 ± 0,117
	10,0	12,50	10,15	1,18	10,15 ± 0,125

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

Кафедра аналитической химии

Поступила 25.10.2006

ЛИТЕРАТУРА

1. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. М.: Госгеолтехиздат, 1963, с. 249.
2. Методы анализа пищевых продуктов. М.: Наука, 1988, с. 245.
3. Jenkins E.N. – Analyst, 1954, v. 79, p. 209.
4. Иванчев Г. Дитизон и его применение. М.: ИЛ, 1961, с. 196.
5. Шемирани Ф., Миррошандел А.А., Ниасари М.С., Козаки Р.Р. – Ж. аналит. химии, 2004, т. 59, № 3, с. 261.
6. Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г. – Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, № 2, с. 48.

7. Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г. – Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, № 4, с. 82.
 8. Առստամյան ժ.Մ. Սիլիկատների անալիզի գործնական աշխատանքներ. ԵՊՀ հրատ., 1989, 104 էջ.

Ս. Հ. ՄԱՆԳԱՍԱՐՅԱՆ, Շ. Վ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Ժ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ

ՊՂՆՁԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱԲՍՈՐԲՑԻՈՍԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
 ԾՆՄԲԱԹՎԱԿԱՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՇՈՂԱԿՆՅԱ ԿԱՆԱՉՈՎ
 ԲՆԱԿԱՆ ՋՐԵՐՈՒՄ ԵՎ ՀՈՍՔԱՋՐԵՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հետազոտված է պղինձ(II)-ի քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութ շողակնյա կանաչի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է բենզոլով ($R=0,97$), $0,5-1,0 N$ ծծմբաթթվական լուծույթներից: Հաստատված է, որ ռեակցիոնունակ ձևը պղինձ(I)-ն է: Որպես վերականգնիչ կիրառվել է ասկարբինաթթուն: Լուսաչափական հիմնական օրենքին ենթարկվում են $0,2-6,25$ մկգ/մլ քանակները, $\varepsilon = 82300 \pm 700$ ($l \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{սմ}^{-1}$). Որպես կոմպլեքսազոյացնող կիրառվել է կալիումի քլորիդը: Մշակված մեթոդիկան կիրառվել է մետալուրգիական գործարանի հոսքաջրերում և ստորգետնյա ջրում պղինձի որոշման համար:

S. H. MANGASARYAN, Sch. V. MKRTCHYAN, Zh. M. ARSTAMYAN

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

Summary

The interaction of cupric chloride anionic complex with threephenilmethane basic dye – brilliant green has been studied. The colored ionic associate could be extracted by benzole in $0,5-1,0 N$ sulphuric acid solutions. 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 $0,2-6,25$ mcg/ml copper and the apparent molar absorptivity of the extract at 625 nm was $(82300 \pm 700) l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The molar ratio between copper (I) chloride complex and brilliant green in ionic associate has been determined by Asmus straight line and shifts on equilibrium methods which 1:1.

The influence of interfering elements on the determination of copper is used in natural and waste waters. The proposed method is very sensitive than those reported earlier.