

Химия

УДК 542.61+543.43

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ НА ЭКСТРАКЦИОННО-
АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ
ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

С. В. МКРТЧЯН*

Кафедра аналитической химии ЕГУ, Армения

Изучено влияние природы галогенид-ионов (хлорид- и бромид-ионов) на экстракцию ионных ассоциатов кадмия с малахитовым зеленым и фуксином. Установлены оптимальные условия образования и экстракции ионных ассоциатов: кислотность водной фазы, концентрация галогенид-ионов, красителей, подчиняемость основному закону фотометрии и др. Проведена сравнительная характеристика галогенидных комплексов кадмия. По способности экстрагироваться основными красителями они располагаются в убывающий ряд: йодидные > бромидные > хлоридные. Разработанный метод применен для определения кадмия в табаке. Он отличается избирательностью, но менее чувствителен, чем йодидный метод.

Ключевые слова: галогенид кадмия, экстракционно-абсорбциометрический метод, трифенилметановые красители.

Ранее нами было изучено взаимодействие йодидного анионного комплекса кадмия с красителями трифенилметанового (ТФМ) ряда: кристаллическим фиолетовым [1], метиловым зеленым [2], бриллиантовым зеленым [3], малахитовым зеленым (МЗ) [4] и фуксином (Ф) [5].

Разработанные экстракционно-абсорбциометрические (ЭА) методы отличаются чувствительностью и избирательностью.

В настоящей работе изучено влияние природы галогенид-ионов (хлорид-, бромид-) на ЭА определение кадмия красителями МЗ и Ф. В отличие от МЗ и других красителей Ф содержит несколько лиофильных NH_2 -групп и проявляет малую экстракционную способность [4].

Экспериментальная часть. Раствор кадмия готовили из металлического кадмия растворением в серной кислоте. Титр раствора устанавливали комплексонометрическим методом [6]. Рабочие растворы получали разбавлением запасного раствора водой, а растворы красителей – растворением навески препаратов марки ч.д.а. в воде с последующим фильтрованием. Навески препаратов КС1 и КВr марки х.ч. растворяли в воде.

* E-mail: jularm07@yanex.com

Спектры поглощения ионных ассоциатов (ИА) снимали на спектрофотометре СФ-42, оптическую плотность (ОП) окрашенных растворов измеряли на СФ-4А, значения рН растворов – на потенциометре ЛПУ-01 со стеклянным электродом.

Результаты и обсуждение. Для установления оптимальных условий образования и экстракции ИА кадмия с ТФМ красителями опыты проводили в зависимости от основных факторов. В качестве растворителей были использованы хлорпроизводные предельных углеводородов, бензол и его гомологи, сложные эфиры уксусной кислоты и др.

Лучшим экстрагентом оказались смесь (1:2) дихлорэтана с толуолом (в случае МЗ) и бутилацетат (Ф). Важным фактором является кислотность водной среды. Опыты показали, что бромидный комплекс кадмия извлекается из 1,0 *N* H₂SO₄ (МЗ) и рН 2 по H₂SO₄ (Ф), т.е. экстракция кадмия в присутствии МЗ сдвинута в менее кислую область по сравнению с йодидным комплексом.

Максимум светопоглощения ИА наблюдается при длинах волн $\lambda=625-630$ нм (МЗ) и 540–550 нм (Ф).

При изучении влияния природы и концентрации галогенид-ионов оказалось, что с увеличением концентрации бромид-ионов экстракция кадмия растет, затем падает, что связано с образованием координационно-насыщенного бромидного комплекса с более высоким зарядом CdBr₄²⁻, не экстрагируемого основными красителями. Максимум экстракции кадмия сдвинут в область больших концентраций КВг: $3,2 \cdot 10^{-1}-4,0 \cdot 10^{-1}$ М (МЗ) и $2,0 \cdot 10^{-1}-4,0 \cdot 10^{-1}$ М (Ф). Хлоридные комплексы кадмия при низких концентрациях КСl извлекаются незначительно, а при высоких – извлекается краситель в виде простой соли. ОП холостого опыта растет. Поэтому в дальнейшем хлоридную систему не изучали.

Максимальное и постоянное значение ОП экстрактов получается при добавлении $1,2 \cdot 10^{-3}-2,1 \cdot 10^{-3}$ М (МЗ) и $1,08 \cdot 10^{-3}-1,89 \cdot 10^{-3}$ М (Ф), т.е. концентрация красителя незначительно зависит от природы красителя, но она на порядок выше, чем при экстракции кадмия в виде йодидной системы, что связано с ростом прочности йодидного комплекса кадмия. Экстракционное равновесие устанавливается за 1,0 мин. Фактор извлечения составляет $R=0,94$ (МЗ) и 0,935 (Ф). Кадмий извлекается однократной экстракцией.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале концентраций кадмия 0,625–10 мкг/мл ($\varepsilon = 69500$ л·моль⁻¹·см⁻¹) (МЗ) и 0,625–12,5 мкг/мл ($\varepsilon = 54600$ л·моль⁻¹·см⁻¹) (Ф).

Спектрофотометрическими методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия установлено, что молярное отношение кадмия (II) к катиону красителя в ИА как с МЗ, так и с Ф равно 1:1.

Изучено также влияние некоторых макро- и микроэлементов, сопутствующих кадмию в табаке и других объектах. Как и в йодидной системе определению $8,92 \cdot 10^{-6}$ М кадмия не мешают миллиграммовые количества Са, Mg, Al, Mn, Zn, Co, Ni, Cu (II). Мешают: Cr, Fe (МЗ) и Cr (Ф).

Определение кадмия в табаке. Табак, выделенный из 30 сигарет, в фарфоровой чашке обугливают на электрической плите, затем пробу

подвергают сожжению при 600–700⁰С в муфельной печи. Приливают 5–7 мл HNO₃ (ρ=1,4), снова прокалывают 10–15 мин. К сухому остатку приливают воду малыми порциями и фильтрованием раствор переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, доливают до метки водой (колба А).

Определение кадмия с МЗ. 25 мл раствора из колбы А выпаривают в корундовом тигле досуха. Сухой остаток растворяют в 1,0 N H₂SO₄ и в 25 мл мерной колбе доливают до метки 1,0 N H₂SO₄.

В делительной воронке, к аликвотной части раствора (1,0 мл) приливают 0,5 мл 0,4 N КВг, 0,5 мл 0,05%-го раствора МЗ, 2,0 мл смеси (1:2) дихлорэтана с толуолом. После минутного встряхивания разделяют и измеряют ОП экстракта на СФ–4А при λ=628 нм, в=0,1 см. Статистическая обработка результатов приведена в таблице.

Определение кадмия с Ф. 25 мл раствора из колбы А выпаривают в корундовом тигле досуха. Сухой остаток растворяют в рН 2 (по H₂SO₄) растворе в 25 мл мерной колбе, доливая до метки.

В делительной воронке к аликвотной части раствора (1,0 мл) приливают 0,5 мл 0,4 N КВг, 0,5 мл 0,1%-го раствора Ф, 2 мл бутилацетата. После минутного встряхивания разделяют и измеряют ОП экстракта на СФ–4А при λ=545 нм, в=0,1 см. Результаты приведены в таблице.

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

Краситель	Кадмий, мкг		Sr·10 ⁻²	$\overline{\Delta C}_x \pm t_{\alpha} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$, мкг
	введено	найдено		
МЗ	10,0	9,96	1,50	9,96 ± 0,15
Ф	10,0	10,176	1,96	10,176 ± 0,21

Разработанный метод более селективен и менее чувствителен, чем при использовании йодид-ионов. По способности экстрагироваться основными красителями галогенидные комплексы кадмия располагаются в убывающий ряд: иодидные > бромидные > хлоридные, что связано с уменьшением прочности комплексов.

Поступила 19.05.2011

ЛИТЕРАТУРА

1. Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В. // Ученые записки ЕГУ. Химия и биология, 2009, № 1, с. 29.
2. Мкртчян С.В., Арстамян Ж.М. // Ученые записки ЕГУ. Химия и биология, 2010, № 3, с. 19.
3. Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В. // Хим. ж. Армении, 2010, т. 63, № 2, с. 220.
4. Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В. // Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, № 1, с. 34.
5. Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В. // Информационные технологии и управление, 2007, № 6, с. 146.
6. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964.

Ս. Վ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ

ՀԱԼՈԳԵՆԻԴ ԻՈՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ
ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱԲՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՄԱՆ ՎՐԱ
ԵՌՖԵՆԻԼՍԵԹԱՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹՈՎ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հետազոտված է հալոգենիդ իոնների (քլորիդ-, բրոմիդ-) ազդեցությունը դահանակե կանաչի և ֆուքսինի հետ կադմիումի առաջադրած իոնական ասոցիատների լուծահանման վրա:

Հաստատված են իոնական ասոցիատների լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ միջավայրի թթվայնությունը, ներկանյութի, KBr-ի կոնցենտրացիաները, լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները և այլն:

Տրված է կադմիումի հալոգենիդային կոմպլեքսների համեմատական բնութագիրը: Ըստ լուծահանվելու հատկության յոդիդայինը > բրոմիդային > > քլորիդային: Մշակված մեթոդը կիրառվել է ծխախոտի մեջ կադմիումի որոշման համար: Մեթոդն աչքի է ընկնում ընտրողականությամբ, սակայն զգայունությամբ զիջում է յոդիդային մեթոդին:

S. V. MKRTCHYAN

INFLUENCE OF HALIDE IONS ON THE EXTRACTION-
ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF CADMIUM BY
TRIPHENYLMETHANE DYES

Summary

Influence of halide ions (chloride-, bromide-) on the solvent extraction of ion associates of cadmium with malachite green and fuxine has been studied. The optimal conditions of formation and extraction of ion associates have been examined, medium acidity, nature and concentration of halide ions, basic dyes. Comparative characteristic of halogenide complexes of cadmium is given, according to its solvent extraction complexes: iodide > bromide > chloride.

The developed method with bromide complexes was used for determination of cadmium contents in tobacco. The method is more selective, but small sensitive, than method with iodide complexes.