

Химия

УДК 543.7+543.73+663.3

Ж. М. АРСТАМЯН, К. А. ШАМИЛЯН

**ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ.
ХРОМА В ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ ОСНОВНЫМИ
КРАСИТЕЛЯМИ**

Изучена возможность применения основных красителей малахитового зеленого и кристаллического фиолетового для определения хрома (III) и хрома (VI). Окисление хрома (III) проводили перекисью водорода в щелочной среде. Разработанная методика опробована на почве и фасоли.

Возрастающее загрязнение окружающей среды выбросами, содержащими частицы различных элементов, в том числе и хрома, представляет серьезную опасность для человечества. Для систематического контроля содержания хрома потребовалась разработка высокочувствительных методов.

Ранее нами была показана возможность экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств хрома (VI) основными красителями в промстоках [1—3].

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения основных красителей малахитового зеленого (МЗ) и кристаллического фиолетового (КФ) для определения хрома (III) и хрома (VI) в почвах и растениях.

Существующие в литературе методы определения хрома в почвах и растениях немногочисленны.

Так, для определения следов хрома в почвах применяются спектральные [4], рентгенфлуоресцентные [5], нейтронно-активационные [6] методы анализа. Предлагаемый нами метод отличается чувствительностью и простотой используемой аппаратуры и вполне доступен для производственных лабораторий.

Экспериментальная часть. Раствор хрома (III) готовили растворением навески $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ в воде с добавлением нескольких капель H_2SO_4 (для подавления гидролиза). Титр раствора устанавливали гравиметрически [7]. Стандартный раствор хрома (VI) готовили по точной навеске $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (высушенного при 140°C) в воде. Навески препаратов-красителей марки «ч.д.а.» растворяли в воде. Оптическую плотность экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-4А.

Выбор окислителя. Так как в состав ионного ассоциата входит только хром (VI), нужно было предварительно окислить его. Для окисления хрома (III) в литературе известны ряд окислителей: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, Br_2 , Na_2O_2 , KMnO_4 и др. [8]. Однако избыток окислителя мешает дальнейшему определению хрома (VI) основными красителями. Поэтому в качестве окислителя выбрали H_2O_2 . Предварительными опытами установ-

лено, что избыток H_2O_2 можно удалять кипячением и двухкратным выпариванием раствора. Полноту удаления H_2O_2 проверяли при помощи $KMnO_4$ (в присутствии H_2SO_4). Окисление хрома (VI) проводили в ще-

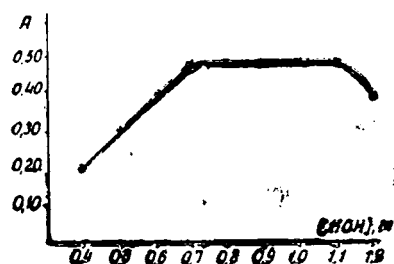


Рис. 1. Зависимость оптической плотности экстрактов ионного ассоциата хрома (VI) с МЗ или КФ от концентрации КОН: $[Cr(III)] = 7,69 \cdot 10^{-4} M$, $[Cr(VI)] = 7,69 \cdot 10^{-5} M$, $b = 0,3$ см, $\lambda = 628$ нм (МЗ), $\lambda = 590$ нм (КФ).

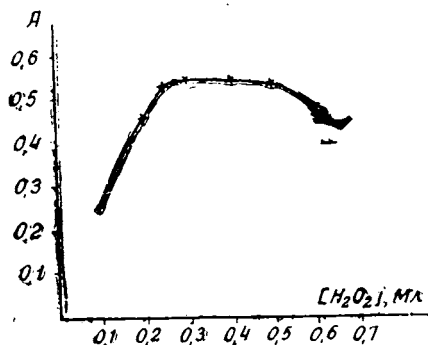


Рис. 2. Зависимость оптической плотности экстрактов ионного ассоциата хрома (VI) с МЗ или КФ от концентрации H_2O_2 : $[Cr(III)] = 7,69 \cdot 10^{-4} M$, $[Cr(VI)] = 7,69 \cdot 10^{-5} M$, $b = 0,3$ см, $\lambda = 628$ нм (МЗ), $\lambda = 590$ нм (КФ).

лочной среде. Опыты показали, что хром (III) практически полностью окисляется в 0,7—1,1 М по КОН растворам (рис. 1) в присутствии 0,2—0,5 мл 3%-ного раствора H_2O_2 (рис. 2) при нагревании растворов до 70—80°C в течение 5—10 мин. Дальнейшее увеличение концентрации КОН и H_2O_2 затрудняет процесс удаления избытка H_2O_2 . В установленных нами условиях можно окислить до 200—300 мкг хрома. Определению хрома не мешают: $3,3 \cdot 10^4$ -кратные количества Са, Al; $2,5 \cdot 10^4$ -кратные Ni, Cd, Co; $1,5 \cdot 10^4$ -кратные Mg, Zn, Ge, NO_3^- ; $2,4 \cdot 10^3$ -кратные Mn (II); $1,3 \cdot 10^3$ -кратные Se(III); Bi(III); $2 \cdot 10^2$ -кратные Cu; 70-кратные W. Мешают: Fe, Sn, Pb.

Для устранения мешающего влияния железа (III) экстракцию проводили в присутствии комплексообразующих реагентов: винной, лимонной и щавелевой кислот. Однако не удалось полностью подавить экстракцию железа (III). Поэтому был испробован метод осаждения гидрата оксида железа (III) с применением NH_4OH в качестве осадителя для разделения Fe (III) от Cr (VI). Последний практически полностью остается в растворе.

В случае разделения Fe (III) от Cr (III) осаждение $Fe(OH)_3$ проводили 1 М раствором КОН. Хром (III) переходит в раствор. Вместе с $Fe(OH)_3$ количественно соосаждаются и другие ионы. Таким образом, метод становится избирательным.

Разработанная нами методика применена для определения микрограммовых количеств хрома (III) и хрома (VI) в почве из территории гальванического цеха (НИТИМ, г. Ереван) и в фасоли из Араратской долины. Правильность результатов анализа проводили методом добавок (табл.). Разложение проб растений проводили по методике Флоренской [9], проб почв—по Ринькису [10].

Определение хрома в почве. Навеску почвы (10 г) прокалывают в муфельной печи 1,5—2 ч при температуре красного каления (500°C) в фарфоровой чашке. Охлаждают, добавляют 20 мл HCl (п. 1,19) и 20 мл HNO_3 (пл. 1,40). Раствор упаривают досуха на водяной бане, осадок растворяют в 2 М HCl, нагревают, фильтруют в мерной колбе емк. 50 мл, доводят до метки 2 М HCl.

Определение хрома (VI). К раствору почвы (20 мл) добавляют

0,5 г NH_4Cl , раствор нагревают до $70-80^\circ\text{C}$, добавляют по каплям NH_4OH до $\text{pH}=8-9$. Осадок фильтруют (белая лента), к раствору добавляют 2 М HCl до кислой реакции. Раствор переносят в мерную колбу емк. 25 мл, доводят до метки 2 М HCl (МЗ) или 3,5 М HCl (КФ).

Определение хрома в почве и фасоли.

Правильность результатов анализа. Проверка методом добавок ($P=0,95$; $n=7$)

Объект	Ион	Хром, мкг			$s_r \cdot 10^{-2}$		$t_{\alpha} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$	
		введено	найдено, \bar{C}_x		МЗ	КФ	МЗ	КФ
			МЗ	КФ				
почва	Cr(III)	—	—	—	—	—	—	—
		10 10	9,93 10,1	9,85 10,25	1,93 1,45	0,99 1,03	0,2 0,15	0,16 0,17
	Cr(VI)	—	10,8 21,0	10,7 20,66	1,12	1,45	0,11	0,14
		10 10	(10,2) 21,1 (10,3)	(9,96) 20,8 (10,1)	0,67 0,7	2,45 2,29	0,6 0,65	0,23 0,25
фасоль	Cr(III)	—	—	—	—	—	—	—
		10 10	10,15 9,95	10,2 9,9	0,56 0,72	0,99 1,03	0,53 0,73	0,16 0,17
	Cr(VI)	—	—	—	—	—	—	—
		10 10	10,1 9,9	9,91 10,2	1,03 2,6	0,81 2,5	0,26 0,21	0,08 0,24

В делительной воронке к аликвотной части раствора (2 мл) добавляют 0,25 мл 0,1%-ного раствора МЗ или 0,3 мл 0,1%-ного раствора КФ, 5 мл смеси (2:1) дихлорэтана с трихлорэтиленом (МЗ) или 5 мл дихлорэтана (КФ). После встряхивания в течение 1 мин и разделения фаз, измеряют оптическую плотность экстрактов на спектрофотометре СФ-4А при длине волны $\lambda=628$ нм (МЗ) или $\lambda=590$ нм (КФ), $b=0,1$ см по отношению к холостому раствору. Результаты приведены в таблице.

Определение хрома (III). После отделения хрома (VI) к осадку $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который содержит также хром (III), добавляют 5—7 мл и 1 М раствора KOH , взбалтывают смесь 3—5 мин, фильтруют (белая лента), осадок промывают 2—3 раза 1 М раствором KOH , к раствору добавляют 0,4 мл 3%-ного раствора H_2O_2 , нагревают до $70-80^\circ\text{C}$ в течение 5—10 мин, раствор выпаривают досуха, остаток обрабатывают 3—5 мл водой, снова выпаривают досуха. Остаток еще раз обрабатывают водой и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 2 М HCl (МЗ) или 3 М HCl (КФ) и в мерных колбах емк. 25 мл, доводят до метки HCl тех же концентраций соответственно.

В делительной воронке к аликвотной части раствора добавляют 0,25 мл 0,1%-ного раствора МЗ или 0,3 мл 0,1%-ного раствора КФ и продолжают определение хрома (VI) по вышеописанной методике. Результаты приведены в таблице.

Определение хрома в фасоли. Навеску пробы (3 г) озолят в кварцевой чашке при $500-600$ С. Чашку охлаждают, смачивают водой, обрабатывают 2 мл HNO_3 (п. 1, 4). Раствор упаривают, чашку ставят в слабораскаленный муфель на 10 мин, охлаждают. Сухой остаток* ра-

* Для определения общего содержания хрома к остатку добавляют 3—4 мл KOH (1 М), 0,3 мл 3%-ного раствора H_2O_2 , нагревают до $70-80^\circ\text{C}$ в течение 5—10 мин, фильтруют (белая лента), раствор выпаривают досуха. Остаток растворяют в 2 М HCl (МЗ) или 3 М HCl (КФ) и продолжают определение общего содержания хрома по вышеописанной методике (определения хрома (VI)).

створяют в 2 М НСl, раствор нагревают до 60—70°C, фильтруют (белая лента) и в мерной колбе емк. 50 мл доводят до метки 2 М НСl. Далее проводят определение хрома (VI) и хрома (III) по вышеописанной методике. Результаты приведены в таблице.

Кафедра аналитической химии

Поступила 27.11.1986

ЛИТЕРАТУРА

1. Арстамян Ж. М., Акопян С. В. Экстракционно-абсорбциометрическое определение хрома малахитовым зеленым.—Химия и химическая технология: Межвуз. сб. ЕГУ, 1983, вып. 2, с. 64.
2. Арстамян Ж. М. Экстракционно-абсорбциометрическое определение хрома кристаллическим фиолетовым в промстоках.—Уч. запис. ЕГУ, 1985, № 1, с. 86.
3. Арстамян Ж. М. Экстракционно-абсорбциометрическое определение хрома бриллиантовым зеленым в промстоках.—Уч. зап. ЕГУ, 1986, № 1, с. 101.
4. Davidson M. M., Mitchell R. L. Спектральное определение хрома в почвах.—J. Soc. Chem. Ind., 1940, т. 59, с. 213; С. А. 1941, т. 35, № 2, 5564.
5. Zsolnay I. M., Braucr J. M., Solka S. A. Рентгенфлуоресцентное определение следов элементов в почве.—Anal. Chim Acta, 1984, т. 162, с. 423; РЖХ 5Г197 (1985).
6. Довлатшоев Т. И., Орестова И. И. Нейтронно-активационный анализ почвенных вытяжек.—Изв. АН Тадж. ССР, отд. физ., мат., хим. и геол. н., 1984, № 2, с. 66; РЖХ 5Г198 (1985).
7. Тарасевич И. Н. Весовой анализ. М.: МГУ, 1960, с. 129.
8. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1969, ч. II, с. 910.
9. Флоренская Н. К. Технический контроль качества сырья и комбикормов. М.: Колос, 1968, с. 72.
10. Ринькис Р. Я. Тезисы межвузовского симпозиума. Методы определения микроэлементов в природных объектах. М.: МГУ, 1966, с. 172.

Ա մ փ ն փ ու մ

Հետազոտված է տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութեր մալաքիտային (դահակնյա) կանաչի և բյուրեղային մանուշակագույնի կիրառման հնարավորությունը քրոմ (III)-ի և քրոմ (IV)-ի որոշման համար համատեղ ներկանյության դեպքում:

Հաստատված են քրոմ (III)-ի օքսիդացման օպտիմալ պայմանները հիմնային միջավայրում ջրածնի պերօքսիդով:

Մեթոդը կիրառվել է զալվանական արտադրամասի տարածքից վերցրած հողի և Արարատյան դաշտավայրի լոբու հետազոտման համար:

SUMMARY

A solvent extraction-photometric method is suggested for determination of microgram amounts of chromium (III) and chromium (VI) using malachite green and crystal violet.

The optimum conditions for oxidation of chromium (III) to chromium (VI) by hydrogenperoxide are given.

The method is more sensitive, than the other known methods.

This method was used for determining chromium in galvanic manufacture soil and haricot.