

УДК 543.4+546.766+547.869+543.3+666.3

Ж.М. АРСТАМЯН

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА ТРИМЕТИЛТИОНИНОМ В ПРОМСТОКАХ, ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ

Изучено взаимодействие хрома (VI) с основным красителем тиазинового ряда - триметилтионином. Образующийся ионный ассоциат извлекается хлороформом. Установлены оптимальные условия экстракции: кислотность водной фазы, концентрация красителя, диапазон определяемых концентраций хрома, состав ионного ассоциата и др. Метод применен для определения хрома (VI) в промстоках гальванического производства, в почве на территории завода и в фасоли.

Повышенное содержание токсичных металлов в промстоках приводит к загрязнению окружающей среды. Следовательно, методы их анализа должны быть унифицированы с учетом разнообразия контролируемых объектов. Хром (VI) также относится к особенно вредным веществам.

Для определения микрограммовых количеств хрома (VI) предложен целый ряд физических и физико-химических методов с низким пределом обнаружения. Однако они требуют сложную аппаратуру [1]. С этой точки зрения экстракционно-фотометрический метод определения с применением основных красителей отличается чувствительностью, простотой и доступностью для производственных лабораторий.

Для определения микроколичеств хрома в промстоках, почвах и растениях ранее нами были применены красители трифенилметанового [2-4], родаминового [1,5], диазинового [6] рядов.

Настоящее сообщение посвящено изучению возможности применения красителя тиазинового ряда - триметилтионина (ТМТ) для определения хрома в объектах окружающей среды.

Экспериментальная часть. Стандартный раствор хрома (VI) готовили растворением точной навески $K_2Cr_2O_7$ (высушенного при $140^\circ C$) в воде. Навески препарата красителя растворяли в воде. Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-16, а рН растворов - на потенциометре ЛПУ-01 со стеклянным электродом.

Предварительными опытами было установлено, что хром (VI) с ТМТ образует ионный ассоциат (ИА) синего цвета.

Были сняты спектры светопоглощения ИА и самого красителя. Максимум светопоглощения наблюдается при длине волны $\lambda = 645-660$ нм. Далее измерения проводили при $\lambda = 650$ нм.

С целью выбора наиболее подходящего экстрагента были испробованы различные органические растворители, а также их бинарные смеси. Опыты показали, что бензол и его гомологи, уксуснокислые эфиры не экстрагируют ни простую соль красителя, ни ИА. А бинарные смеси хлороформа с вышеуказанными растворителями экстрагируют мало. Поэтому экстракцию проводили хлороформом, при котором получается максимальное значение дифференциальной ОП. Хром (VI) практически полностью извлекается однократной экстракцией из рН 1 до 1,0 М по HCl растворов

(рис. 1). Далее экстракцию хрома (VI) проводили из 0,5 М по HCl растворов. Оптимальная концентрация красителя составляет $4,5 \cdot 10^{-4}$ до $5,8 \cdot 10^{-4}$ М. Увеличение концентрации красителя приводит к понижению ОП ионного ассоциата. Экстракционное равновесие создается за 0,5 мин. Методом повторной экстракции был определен фактор извлечения ($R=0,92$). Окраска ИА сохраняется без изменения 24 ч.

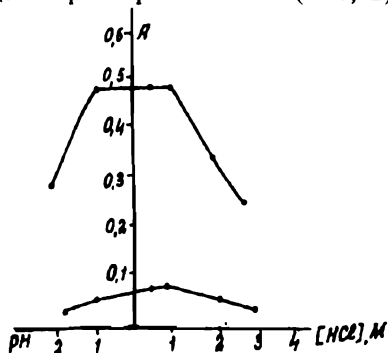


Рис. 1. Зависимость ОП ионного ассоциата хрома (VI) от концентрации соляной кислоты: $[Cr(VI)]=3,84 \cdot 10^{-5}$ М, $b=0,3$ см, $\lambda=650$ нм. 1. "хол." 2. ИА.

представить так: $[TMT]^+ [HCrO_4]^-$. Разработанная нами методика применена для определения хрома в промстоках гальванического производства, а также в почве на территории завода микроэлектроники и в фасоли.

В промстоках проводится контроль оставшегося хрома (VI), после очищения сбросных вод от хрома (VI) - восстановлением до хрома (III) бисульфитом натрия. В почве и в фасоли определяли суммарное содержание хрома в виде хрома (VI) после предварительного окисления его перекисью водорода [7].

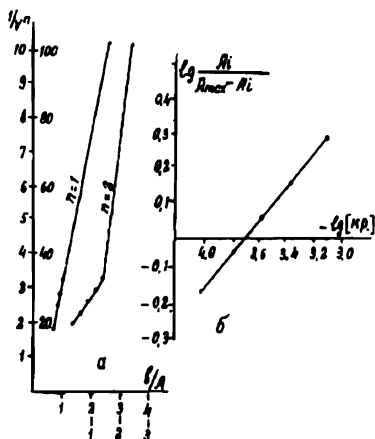


Рис. 2. Определение мольного отношения хрома (VI) и катиона красителя в ионном ассоциате. А. Методом прямой линии Асмуса. Б. Методом сдвига равновесия.

К аликвотной части раствора (10 мл, колба 1) приливают 1 М NaOH до pH 7-8, затем еще 5-7 мл 1,0 М NaOH, 2-3 мл 3% раствора H_2O_2 . Раствор нагревают до 70-

Диапазон определяемых концентраций хрома составляет 0,2-6,0 мкг/мл. На основании данных калибровочного графика рассчитано среднее значение коэффициента молярного погашения: $\bar{\epsilon}_{650} = 39000 \pm 500$. Рассчитанная по 3σ -критерию нижняя граница определяемых содержаний C_{min} равна 0,584 мкг/мл. Определению 2,0 мкг хрома не мешают $1,6 \cdot 10^5$ -кратные количества Mg, $1,1 \cdot 10^5$ -кратные Ca, Co, $1,1 \cdot 10^4$ -кратные Al, $9,0 \cdot 10^4$ -кратные Zn, $1,5 \cdot 10^4$ -кратные Fe, $2,2 \cdot 10^3$ -кратные Cu, Ni и т.д. Мешают Au, Pb, и Cd. В присутствии свинца наблюдается флотация.

Методом прямой линии Асмуса (рис. 2,А) и сдвигом равновесия (рис. 2,Б) установлено, что мольное отношение хрома (VI) к катиону красителя в ИА равно 1:1. Состав ИА можно

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

В делительной воронке к аликвотной части раствора (2 мл) добавляют 2,5 мл 0,5 М HCl, 0,7 мл 0,1% раствора ТМТ, 5 мл хлороформа, после минутного встряхивания отделяют и измеряют ОП экстракта при $\lambda=650$ нм, $b=0,3$ см. Результаты приведены в таблице.

Определение хрома в почве. Навеску почвы (3г) прокаливают в муфельной печи 1-2ч при температуре красного каления (500-600°C) в фарфоровой чашке. После охлаждения приливают по 5 мл концентрированных растворов HCl и HNO_3 . Раствор выпаривают на водяной бане досуха. Остаток растворяют в 0,5 М, HCl, переливают в 25 мл мерную колбу и доливают до метки 0,5 М HCl (колба 1).

80°C, оставляют на водяной бане 10-15 мин^{*}. Для удаления избытка окислителя H₂O₂ раствор упаривают досуха, приливают 5-7 мл воды, снова выпаривают досуха (полноту удаления H₂O₂ проверяют KMnO₄). Сухой остаток растворяют в 0,5 М HCl, переливают в мерную колбу (25 мл) и доливают до метки 0,5 М HCl (колба 2).

Определение хро. а в про. почве и фасоли. Правильность результатов анализа. Проверка методом добавок (P=0,95; n=6)

Объект	Хром. а		\bar{C}_x	$S_r \cdot 10^{-2}$	$\bar{C}_x \pm t_{\alpha} \frac{S}{\sqrt{n}}$, мкг
	введено	найдено			
промстоки	5,0	2,25	5,15 10,10	1,12 0,62	5,15 ± 0,012 10,10 ± 0,066
	10	7,40 12,35			
	-	4,81	5,29 10,32	0,71 0,33	5,29 ± 0,039 10,32 ± 0,036
	5,0 10	10,10 15,13			
фасоль	-	-	5,04 10,12	1,10 0,72	5,04 ± 0,061 10,12 ± 0,077
	5,0 10	5,04 10,12			

В делительной воронке к аликвотной части раствора (2,мл) приливают 2,5 мл 0,5 М HCl и продолжают определение хрома по вышеописанной методике. Результаты приведены в таблице.

Определение хрома в фасоли. Навеску пробы (0,5г) растворяют в кварцевой или корунтовой (диаметр 500 мкм) чашке. После охлаждения остаток смачивают водой, приливают 2,0 мл 0,5 М HCl (d=1,4). Раствор выпаривают досуха, затем сухой остаток оставляют в слабоподогретом муфеле на 10 мин, охлаждают, приливают 3-4 мл 1,0 М NaOH и продолжают определение суммарного содержания хрома по вышеописанной методике. Результаты приведены в таблице.

Разработанный нами метод определения хрома триметилтионимом отличается избирательностью, однако по чувствительности уступает красителям трифенилметанового и роданинового рядов.

Кафедра:

Поступила 25.03. 1997

ЛИТЕРАТУРА

1. Арстамян Ж.М. Экстракционно-фотометрическое определение хрома роданином бЖ в промстоках, почвах и растениях. - Уч. зап. ЕГУ, 1989, №2, с. 77.
2. Арстамян Ж.М., Акопян С.В. Экстракционно-абсорбциометрическое определение хрома малахитовым зеленым. - Химия и химическая технология: Межвуз. сб. ЕГУ, 1983, вып.2, с. 64.
3. Арстамян Ж.М. Экстракционно-абсорбциометрическое определение хрома кристаллическим фиолетовым в промстоках. - Уч. зап. ЕГУ, 1985, №1, с. 86.
4. Арстамян Ж.М. Экстракционно-абсорбциометрическое определение хрома бриллиантовым зеленым в промстоках. - Уч. зап. ЕГУ, 1986, №1, с.101.
5. Арстамян Ж.М., Каришян Р.С. Экстракционно-фотометрическое определение хрома роданином С в промстоках, почвах и растениях. - Арм. хим. ж., 1990, т.43, №7, с. 442.
6. Арстамян Ж.М. Экстракционно-фотометрическое определение хрома сафранином Т в промстоках, почвах и растениях. - Уч. зап. ЕГУ, 1994, №1, с. 75.
7. Арстамян Ж.М., Шамялян К.А. Экстракционно-фотометрическое определение хрома в почвах и растениях основными красителями. - Уч. зап. ЕГУ, 1988, №1, с. 83.

* При образовании осадка раствор фильтруют, осадок промывают 2-3 раза водой, фильтрат выпаривают досуха и продолжают определение по вышеописанной методике.

**ՔՐՈՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖՈՏՈՍԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՏՐԻՄԵԹԻԼԹԻՈՆԻՆԻՈՎ
ԱՐՏԱԴՐԱԿԱՆ ՀՈՍՈՂ ՋՐԵՐՈՒՄ, ՀՈՂՈՒՄ ԵՎ ԲՈՒՅՍԵՐԻ ՄԵՋ**

Ա մ փ ո փ ու մ

Հետազոտված է քրոմի (VI) փոխազդեցությունը թիագինային շարքի ներկանյութ տրիմեթիլթիոնինի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը լուծահանվում է քլորոֆորմով:

Հաստատված են իոնական ասոցիատի լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ միջավայրի թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, ընտրողականությունը և այլն:

Մեթոդը կիրառվել է Միկրոէլեկտրոնիկայի ինստիտուտի զալվանական արտադրամասի հոսող ջրերում, տարածքի հողում և լոբու մեջ քրոմի փոքր քանակների որոշման համար: