

Химия

УДК 542.61 + 546.766 + 543.3 + 663.3

Ж.М.АРСТАМЯН

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ХРОМА РОДАМИНОМ 6Ж В ПРОМСТОКАХ,
ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ

Изучено взаимодействие хрома (УІ) с основным красителем родамином 6Ж. Образующийся ионный ассоциат извлекается бензолом. Исследования проводились как в соляно-кислой, так и в серно-кислой средах. Установлены оптимальные условия экстракции: кислотность водной фазы, концентрация красителя, подчиняемость основному закону фотометрии, состав ионного ассоциата. Метод применен для определения хрома (УІ) в промстоках гальванического производства, в почве на территории завода и в горохе.

Высокие темпы развития промышленности с каждым годом увеличивают загрязнение воздушной оболочки земли и почвы, сельскохозяйственной продукции, промышленных сточных вод (особенно гальванического производства) тяжелыми металлами и токсичными элементами. Это требует повышенного внимания к охране окружающей среды. В определенных концентрациях, особенно хром (УІ), может проявлять токсичные свойства [1].

Литературные данные для определения хрома в указанных объектах ограничены.

Так, для определения хрома в почве применен рентгенфлуоресцентный метод. При содержании хрома 50 мг/кг относительное стандартное отклонение (Sr) составляет $\pm 0,2$ [2]. Определение хрома в сточных водах и промышленных растворах флотации проводят методом дифференциальной импульсной полярографии с предварительным концентрированием его на коллекторе $Al(OH)_3$ [3]. Описан экстракционно-хромато-фотометрический метод определения хрома в сточных водах. Способ характеризуется низким пределом обнаружения: $0,02 \text{ мгСг/мл}$ [4].

Для определения хрома в растениях применяют атомно-эмиссионную спектроскопию. Предел обнаружения составляет $1 \cdot 10^{-6}\%$ ($Sr = 15\%$) [5]. Преимуществом этих методов является низкий предел обнаружения, однако сами методы требуют сложную аппаратуру.

Для определения микроколичеств хрома в промстоках [6—8], почвах и растениях [9] ранее нами был применен экстракционно-фотометрический метод с применением основных красителей трифенилметанового ряда.

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения красителя родамина 6Ж (Р6Ж) для определения микроколичеств хрома как в соляно-кислой, так и в серно-кислой средах.

Экспериментальная часть. Стандартный раствор хрома (УІ) готовили растворением точной навески $K_2Cr_2O_7$, высушенного при 140°C в воде. Навески препарата красителя растворяли в воде. Оптическую плотность

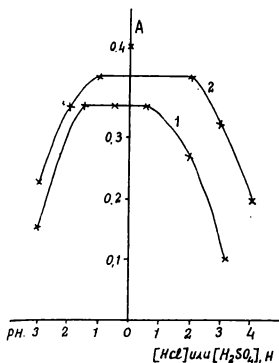


Рис.1. Зависимость оптической плотности экстрактов ионного ассоциата хрома (VI) с Р6Ж от концентрации кислот: 1. HCl, 2. H₂SO₄ [Cr(VI)] = 7,69 · 10⁻⁵ M, λ = 532 нм, v = 0,3 см.

pH 1,5 до 0,5 M (I) и pH 1 до 2,0 M (II) растворов (рис.1).

Оптимальная концентрация красителя составляет $2,3 \cdot 10^{-4}$ — $3,3 \cdot 10^{-4}$ M (I) и $2,3 \cdot 10^{-4} = 4,1 \cdot 10^{-4}$ M (II). Экстракционное равновесие достигается за 30 сек. (I) и 1 мин. (II). Хром (VI) практически полностью переходит в органическую фазу однократной экстракцией. Фактор извлечения: $R = 0,96$. Окраска ионного ассоциата сохраняется без изменения 30 мин. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале концентрации хрома: 0,5—5 мкг/мл (I) и 0,5—8 мкг/мл (II). Средний молярный коэффициент погашения составляет $\bar{\epsilon} = 3,4 \cdot 10^4 \pm \pm 500$ (I) и $\bar{\epsilon} = 4,9 \cdot 10^4 \pm 500$ (II). Определению 2 мкг/5мл хрома не мешают $6,9 \cdot 10^4$ (I), $1,37 \cdot 10^5$ (II) — кратные количества Mg, $9,5 \cdot 10^4$ (I), $1 \cdot 10^5$ (II) — кратные Al, $6 \cdot 10^4$ — кратные Si, $3,5 \cdot 10^3$ — кратные Ce (IV), $3 \cdot 10^2$ — кратные Ce (III). Мешают Ti, Te, Ga, Sb, V (I) и Ti, Ga, Mn, V (II). Для устранения мешающего влияния указанных элементов был применен метод соосаждения с коллектором Fe(OH)₃ [8]. Хром (VI) полностью остается в растворе. Методами прямой линии Асмуса (рис.2,А) и сдвига равновесия (рис.2,Б) установлено, что молярное отношение хрома (VI) к катиону красителя в ионном ассоциате равно 1:1. Состав ионного ассоциата можно представить так: [Р6Ж]⁺ [HCrO₄]⁻. На основании полученных данных разработанная нами методика применяется для определения хрома в промстоках гальванического производства, а также в почве на территории завода микроэлектроники и в горюхе.

Определение хрома в промстоках. Пробу воды* (25 мл) упаривают досуха, остаток растворяют в соляной (pH I) или серной (II) кислоте, раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, доливают до метки HCl или H₂SO₄ тех же концентраций.

К аликвотной части раствора в делительной воронке добавляют 4,5 мл pH I HCl или I H₂SO₄, 0,6 мл 0,1% -ного раствора Р6Ж, 5мл бензола, после минутного встряхивания отделяют и измеряют оптическую плотность при λ = 532 нм, v = 0,3 см. Результаты приведены в таблице.

Определение хрома в почве. Навеску почвы (5г) прокалывают в муфельной печи 1-2 ч. при температуре красного каления (500° C)

* После очищения сбросных вод гальванического производства от хрома (VI) восстановлением до хрома (III) бисульфитом натрия в воде проводится контроль оставшегося хрома (VI).

в фарфоровой чашке. Охлаждают, приливают по 5 мл концентрации HCl и HNO₃. Раствор упаривают на водяной бане, сухой остаток растворяют в рН I HCl или I н H₂SO₄, раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, доливают до метки вышеуказанные кислоты.

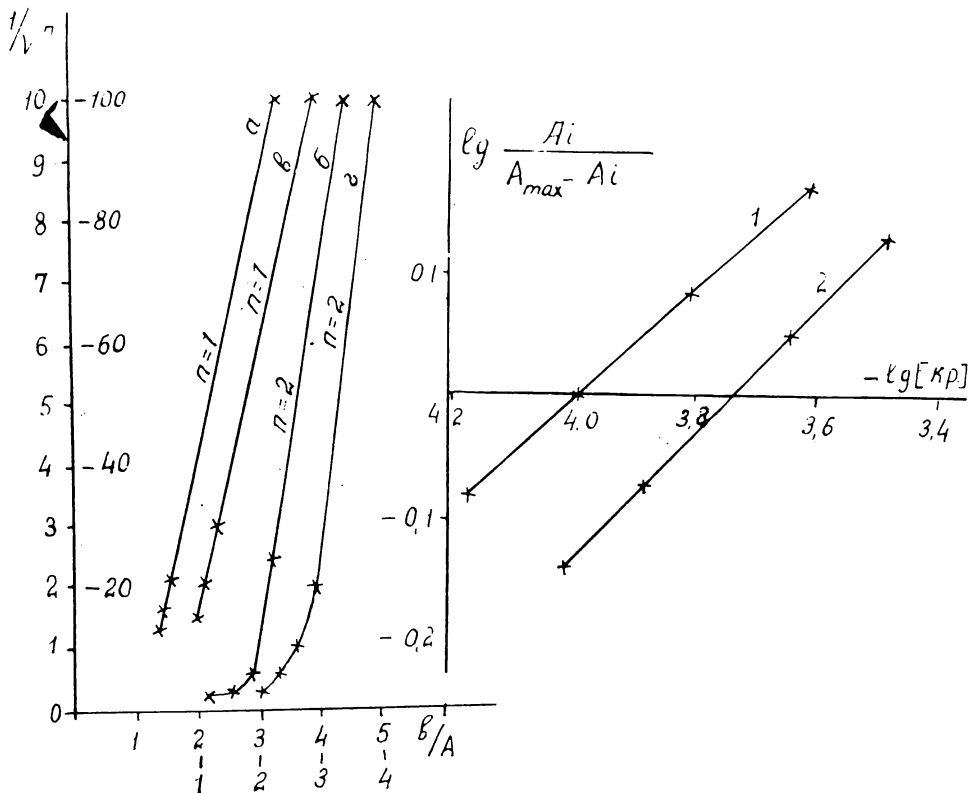


Рис.2. Определение мольного отношения хрома (VI) и катиона красителя в ионном ассоциате:

- А. Методом прямой линии Асмуса: а,б (HCl), в,г (H₂SO₄).
 Б. Методом сдвига равновесия: 1.HCl,2. H₂SO₄.

В 100-150 мл стакане к аликвотной части раствора (25мл) добавляют 300 мг железа (III), 0,5г NH₄Cl, нагревают до 60—70°C, приливают по каплям NH₄OH до рН 8-9*. Раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 25 мл, приливают I М HCl или I н H₂SO₄ до нейтральной реакции, затем доливают до метки те же кислоты с учетом концентрации рН I н в конечном объеме.

В делительной воронке к аликвотной части раствора (1 мл) добавляют 4,5 мл рН I HCl или I н H₂SO₄ и продолжают определение хрома по вышеописанной методике. Результаты приведены в таблице.

Определение хрома в горохе. Навеску пробы (3г) озолотят в кварцевой чашке при 500-600°C. Чашку охлаждают, остаток смачивают водой, приливают 2 мл HNO₃ (d=1,4). Раствор упаривают досуха, чашку ставят в слабобраскаленный муфель на 10 мин., охлаждают, приливают 3—4 мл

* Хром(III) вместе с мешающими элементами переходит в осадок кег8 Fe(OH) инд 3!. Для определения хрома(III) к осадку добавляют 5—6 мл I М КОН, 2—3 мл 3%-ного раствора H₂O₂, перемешивают 3-5 мин., нагревают до 70-80° C, далее продолжают по методике определения хрома в горохе.

КОН, 0,3-0,5 мл 3%-ного раствора H_2O_2 , нагревают до 70—80°C в течение 5-10 мин., фильтруют (белая лента), раствор выпаривают досуха, приливают 5—7 мл воды, снова выпаривают досуха. Остаток растворяют в рН I HCl или I н H_2SO_4 , раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, доливают до метки те же кислоты.

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

Объект	Среда	Хром, мкг		$\bar{\Delta C}$, мкг	$S_r \cdot 10^2$	$\bar{\Delta C} \pm t_{\alpha} \frac{S}{\sqrt{n}}$, мкг
		введено	найдено			
промстоки	HCl	—	2,18	—	2,30	$2,18 \pm 0,05$
		10	12,41	10,23	2,35	$10,23 \pm 0,24$
		10	12,35	10,17	2,60	$10,17 \pm 0,27$
	H_2SO_4	—	2,12	—	2,56	$2,12 \pm 0,06$
		10	12,39	10,27	2,37	$10,27 \pm 0,25$
		10	12,34	10,22	2,42	$10,22 \pm 0,26$
почва	HCL	—	4,74	—	2,60	$4,74 \pm 0,13$
		10	14,98	10,24	1,40	$10,24 \pm 0,16$
		10	14,91	10,17	1,45	$10,17 \pm 0,15$
	H_2SO_4	—	4,80	—	2,52	$4,80 \pm 0,14$
		10	14,93	10,13	1,95	$10,13 \pm 0,21$
		10	15,0	10,20	2,10	$10,20 \pm 0,23$
горох	HCL	—	—	—	—	—
		10	10,11	10,11	2,40	$10,11 \pm 0,25$
		10	10,18	10,18	2,45	$10,18 \pm 0,26$
	H_2SO_4	—	—	—	—	—
		10	10,20	10,20	2,25	$10,20 \pm 0,24$
		10	9,90	9,90	2,15	$9,90 \pm 0,22$

В делительной воронке к аликвотной части раствора добавляют 0,6 мл 0,1%-ного раствора РБЖ и продолжают анализ по методике определения хрома в промстоках. Результаты приведены в таблице.

Разработанный нами метод отличается чувствительностью, простотой используемой аппаратуры и доступен для производственных лабораторий.

Кафедра аналитической химии

Поступила 5.12.1988

ЛИТЕРАТУРА

1. Микроэлементы в питании человека. Женева: ВОЗ, 1975, №532, 74с.
2. Zsolnay I.M., Brauer J.M., Solka S.A. Рентгенфлуоресцентное определение следов элементов в почве. — Anal. chim. acta., 1984, т.162, с.423; РЖХ 5Г 197 (1985).
3. Harsdorf C., Janses G. Определение хрома в сточных водах и промышленных растворах флотации методом импульсной полярографии. — Anal. Chim. acta, 1984, т.165, с.201; РЖХ 12Г 248 (1985).
4. Коренман Я.И., Алымова А.Т. Экстракционно-хромато-фотометрическое определение микроколичеств меди, хрома, цинка в сточных водах. — Ж. анал. химии, 1985, т. 40, №1, с. 109.
5. Методы анализа пищевых продуктов. М.:Наука, 1988, 153с.

6. Арстамян Ж.М., Акопян С.В. Экстракционно-абсорбциометрическое определение хрома малахитовым зеленым. — Химия и химическая технология: Межвуз. сб. ЕГУ, вып. 2, 1983, с. 64.
7. Арстамян Ж.М. Экстракционно-абсорбциометрическое определение хрома кристаллическим фиолетовым в промстоках. — Уч. зап. ЕГУ, 1985, №1, с. 86.
8. Арстамян Ж.М. Экстракционно-абсорбциометрическое определение хрома бриллиантовым зеленым в промстоках. — Уч. зап. ЕГУ, 1986, №1, с.101.
9. Арстамян Ж.М., Шамилян К.А. Экстракционно-фотометрическое определение хрома в почвах и растениях основными красителями. Уч. зап. ЕГУ, 1988, №1, с.83.

Ամփոփում

Հետազոտված է քրոմի (VI) փոխազդեցությունը հիմնային ներկանյութ ռոդամին 6Ժ-ի հետ:

Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է բենզոլով և աղաթթվային և ծծմբաթթվային միջավայրում: Հաստատված են լուծահանման օպտիմալ պայմանները ջրային ֆազի թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, լուսալվանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու նահանսները, իոնական ասոցիատի բաղադրությունը, լուծահանման ընտրողականությունը և այլն:

Մեթոդը կիրառվել է գալվանական արտադրության հոսող ջրերում, գործարանի տարածքի հողում և ոլոռի մեջ քրոմը որոշելու համար:

SUMMARY

A solvent extraction-photometric method is suggested for determination of chromium microgram quantities using rhodamin 6G.

The optimum conditions for extraction are given.

The method has been used for determination of chromium in galvanic manufacture waste waters, soil and pea.