

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ РОДАМИНОМ 6Ж В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

С.В. Мкртчян, А.С. Сааков, Ж.М. Арстамян

Институт геологических наук НАН РА

Одной из современных экологических проблем является загрязнение объектов окружающей среды тяжелыми металлами, в том числе и медью. Источниками загрязнения биосферы соединениями меди являются предприятия цветной металлургии (аэрозольные выбросы, промышленные стоки) и машиностроения (гальванические ванны меднения).

Медь, как и другие тяжелые металлы, способна аккумулироваться в живых организмах, вызывая различные заболевания. В связи с этим очевидна необходимость разработки новых, более чувствительных, селективных, экспрессных и эффективных в экономическом отношении методов определения меди на уровне долей предельно допустимых концентраций.

В настоящей работе предложен экстракционно-абсорбциометрический метод определения микрограммовых количеств меди с применением основного красителя ксантенового ряда — родамина 6Ж. Основные красители с анионными комплексами металлов образуют ионные ассоциаты, которые экстрагируются органическими растворителями, оставляя избыток красителя и сопутствующие ионы в водном растворе. Таким образом, повышаются чувствительность и избирательность метода.

Изучено взаимодействие хлоридного анионного комплекса меди (II) с ксантеновым красителем — родамином 6Ж. Установлены оптимальные условия образования и экстракции ионного ассоциата: кислотность водной фазы, концентрации красителя и меди, состав ионного ассоциата, фактор извлечения и др. В качестве восстановителя применяется аскорбиновая кислота. Образующийся ионный ассоциат извлекается амилацетатом однократной экстракцией. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале концентрации меди 0,625...10 мкг/мл. Молярный коэффициент поглощения составляет 56000 ± 300 л·моль⁻¹·см⁻¹. Методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия установлено, что молярное соотношение катиона красителя к меди в ионном ассоциате равно 1:1.

Разработанный метод применен для определения меди в промстоках гальванического производства и речной воде.

Ключевые слова: экстракционно-абсорбциометрический метод, медь, родамин 6Ж, ионный ассоциат, растворитель.

Введение. Среди отраслей промышленности, определяющих темпы экономического развития государства, важное место занимает производство цветных металлов, в частности, металлургия меди.

Благодаря высокой электропроводности, теплопроводности и сопротивлению атмосферной коррозии, медь используется для изготовления изделий в теплообменниках, вакуумных аппаратах и т.д. [1].

Кроме нужд тяжелой промышленности, связи и транспорта, некоторое количество меди, главным образом в виде солей, используется для приготовления минеральных пигментов, борьбы с вредителями и болезнями растений.

Медь является необходимым элементом, участвующим в работе ряда витаминов, ферментов и гормонов. Однако при высокой концентрации соединения меди оказывают негативное влияние на окружающую среду и организм человека. Допустимая суточная доза составляет 500 *мкг/кг* массы тела [2].

Медь относится к числу наиболее распространенных техногенных загрязнителей природных вод. Содержание меди в природных водах составляет несколько *мкг/мл*. Более высокие концентрации меди встречаются в промышленных стоках и других загрязненных водах [3]. Поэтому требуется проводить систематический контроль содержания меди в объектах окружающей среды, в частности, в сточных и природных водах.

Для определения меди в воде применяют методы фотометрии [4], спектроскопии [5], электрофореза [6]. Из колориметрических методов применяются дитизиновый [7] и ксиленоловый оранжевый [8] методы. Они отличаются чувствительностью, но малоизбирательны.

Применяются также методы атомно-абсорбционной спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [9]. Однако при этом требуется провести предварительное концентрирование, что усложняет и удлиняет процесс анализа, а также использовать дорогостоящее оборудование [10, 11].

Экстракционно-абсорбциометрический (ЭА) метод с применением основных красителей дает возможность для определения следовых количеств элементов без предварительного концентрирования и разделения от сопутствующих ионов. Преимущество основных красителей заключается в том, что с анионными комплексами металлов они образуют ионные ассоциаты (ИА), которые экстрагируются органическими растворителями, при этом избыток красителя остается в водном растворе. Таким образом, метод становится высокочувствительным и избирательным [12].

Постановка задачи и методика исследования. Цель настоящей работы заключается в разработке ЭА метода определения микрограммовых количеств меди в природных и сточных водах с применением основного красителя ксантенового ряда — родамина 6Ж.

Раствор меди 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 H_2SO_4 для подавления гидролиза ($\text{pH} \sim 1,0$). Титр запасного раствора устанавливали комплексометрическим методом [13]. Рабочие растворы готовили разбавлением запасного раствора водой. Навески красителя (ч.д.а.) и аскорбиновой кислоты растворяли в воде и отфильтровывали. Уксуснокислый буфер ($\text{pH}=5,0$) готовили из уксуснокислого натрия и ледяной уксусной кислоты разбавлением дистиллированной водой.

Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-46 в кюветах толщиной 0,1 см, а pH растворов — на потенциометре со стеклянным электродом.

В делительной воронке к буферному раствору, содержащему медь (II), приливали аскорбиновую кислоту (в качестве восстановителя). Через 1...2 мин приливали соляную кислоту, краситель и растворитель. После встряхивания разделяли и измеряли ОП органической фазы.

Аналогично готовили экстракты “холостого опыта” (приливали все реагенты, кроме раствора меди (II)).

Результаты исследования и их обсуждение. Для установления оптимальных условий образования и извлечения ИА экстракцию проводили в зависимости от основных факторов: выбор растворителя, влияние кислотности водной фазы, концентрации красителя и аскорбиновой кислоты, подчиняемость основному закону фотометрии, состав ионного ассоциата, фактор извлечения и др.

Спектры поглощения как водного раствора красителя, так и экстрактов окрашенного соединения показали, что максимум светопоглощения наблюдается при длинах волн $\lambda = 520...525 \text{ нм}$. Далее измерения проводили при $\lambda = 523 \text{ нм}$ (рис. 1).

Для выбора экстрагента-растворителя были испытаны хлорпроизводные предельных углеводов, ароматические углеводороды, сложные эфиры уксусной кислоты и др. Опыты показали, что лучшим растворителем является амилацетат, при использовании которого извлечение ИА максимально, а “холостого опыта” — минимально.

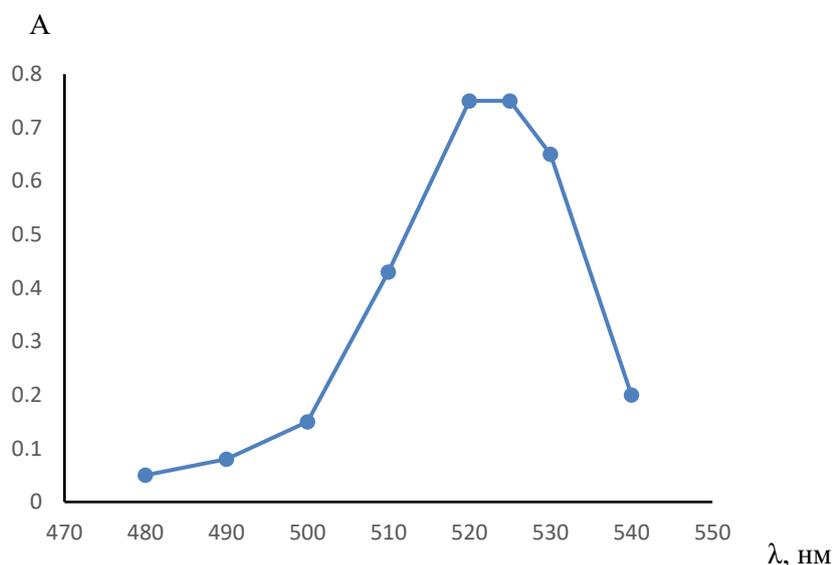


Рис. 1. Спектр поглощения экстрактов ИА хлоридного анионного комплекса меди с родамином 6Ж; $[Cu(II)] = 7,81 \cdot 10^{-5} M$, $\lambda = 523$ нм, $b = 0,1$ см

В качестве восстановителя применялась аскорбиновая кислота в среде уксуснокислого буфера (рН=5,0). Проведенные с этой целью опыты показали, что восстановление меди происходит в присутствии $1,72 \cdot 10^{-2} \dots 2,58 \cdot 10^{-2} M$ аскорбиновой кислоты.

Важным фактором для образования ИА является концентрация водородных ионов в водном растворе. Для образования ИА уксуснокислая среда оказалась недостаточной, поэтому экстракцию проводили в присутствии соляной кислоты. Опыты показали, что медь практически полностью извлекается из 0,5...2 н по HCl растворов (рис. 2).

Исследована также зависимость ОП экстрактов ИА от концентрации родамина 6Ж. С увеличением концентрации красителя ОП повышается и принимает максимальное и постоянное значение при добавлении 0,4...0,6 мл 0,0125% раствора родамина 6Ж, что составляет $1,04 \cdot 10^{-4} \dots 1,56 \cdot 10^{-4} M$.

Количественной характеристикой извлечения образующегося соединения из водной фазы в органическую является коэффициент экстракции ($K_{\text{э}}$) или фактор извлечения (R). Методом повторной экстракции определен фактор извлечения: $R = 0,98$, т.е. медь извлекается однократной экстракцией.

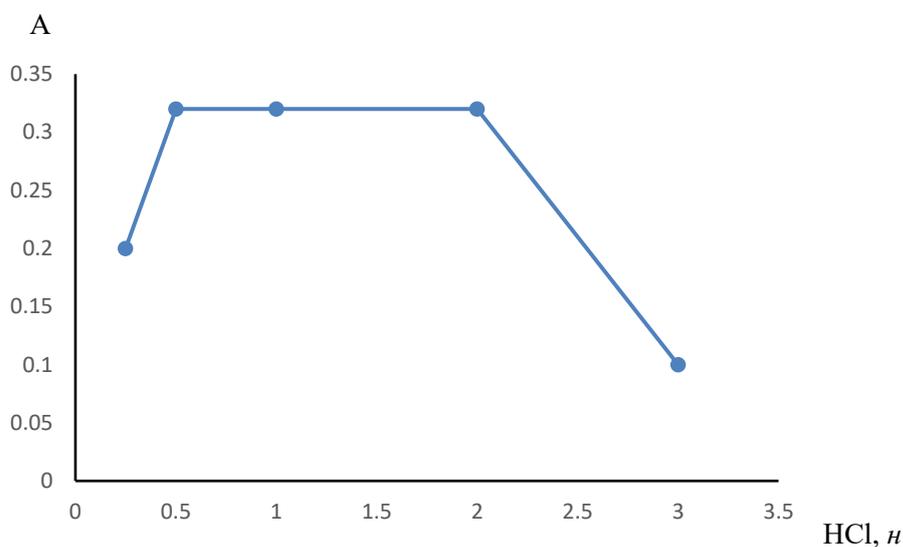


Рис. 2. Зависимость ОП экстрактов ИА меди с родамином бЖ от кислотности водной фазы; $[Cu(II)] = 7,81 \cdot 10^{-5} M$, $\lambda = 523 \text{ нм}$, $b = 0,1 \text{ см}$

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при концентрации меди $0,625 \dots 10 \text{ мкг/мл}$ (рис. 3).

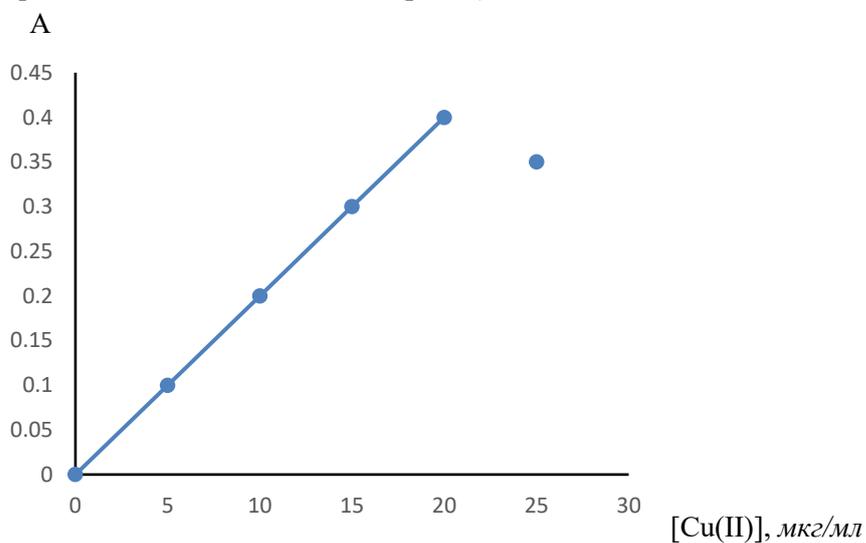


Рис. 3. Зависимость ОП экстрактов ИА Cu(II) с родамином бЖ от концентрации меди; $\lambda = 523 \text{ нм}$, $b = 0,1 \text{ см}$

На основании данных калибровочного графика рассчитан молярный коэффициент поглощения: $\epsilon_{523} = 56000 \pm 300 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Экстракционное равновесие устанавливается за 0,5...1 мин. ОП экстрактов сохраняется постоянной в течение 2,5 ч. Определению меди (II) мешает хром (VI).

Спектрофотометрическими методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия установлено, что мольное отношение катиона красителя к хлоридному анионному комплексу меди составляет 1:1. Состав ИА можно представить как $[P6Ж]^+ [CuCl_2]^-$.

Разработанная методика применена для определения меди в природной и сточных водах.

Определение меди в промстоках гальванического производства и речной воде. Пробу воды (25 мл) в корундовом тигле выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в уксуснокислом буферном растворе, фильтрованием переносят в 25 мл мерную колбу и доливают до метки тем же буферным раствором.

В делительной воронке к аликвотной части раствора (1 мл) приливают 0,5 мл 0,1 н раствора аскорбиновой кислоты, через 1...2 мин приливают 1 мл 1 н раствора HCl, 0,5 мл 0,025 % - го раствора роданина бЖ, 2 мл амилацетата и встряхивают 1 мин. После встряхивания разделяют и измеряют ОП органического слоя на спектрофотометре СФ-46 при $\lambda=523$ нм, $b=0,1$ см.

В качестве раствора сравнения применяют экстракт “холостого опыта”.

Результаты математической обработки приведены в таблице.

Таблица

Результаты определения меди в промстоках и речной воде

Объект	Медь, мкг		S_r	$\Delta \bar{C}_x \pm t_\alpha \frac{S}{\sqrt{n}}, \text{ мкг}$
	введено	найдено		
Речная вода	- 10,0	3,22 13,02	0,01	10,07±0,12
Промстоки	- 10,0	5,17 15,37	0,013	9,97±0,2

Правильность результатов анализа проверена методом добавок ($n=6$; $p=0,95$; $t_\alpha=2,57$), где n — число опытов; p — коэффициент вероятности; t_α —

коэффициент Стьюдента; S — стандартное отклонение; S_r — относительное стандартное отклонение; $\Delta \bar{C}_x$ — среднее значение полученных концентраций.

Заключение. Исследована возможность ЭА определения меди (II) с использованием ксантенового красителя родамина 6Ж. На основании установленных нами оптимальных условий экстракции разработан прямой ЭА метод определения микрограммовых количеств меди в природной и сточных водах. Предлагаемый метод характеризуется высокой чувствительностью, селективностью, простотой используемой аппаратуры и доступностью для производственных и химических лабораторий.

Литература

1. **Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н.** Медь. — М.: Наука, 1990. — 279 с.
2. **Скальный А.В.** Химические элементы в физиологии и экологии человека. — М.: Мир, 2004. — 216 с.
3. **Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю.** Методы анализа природных вод. — М.: Наука, 1970. — 488 с.
4. Проточно-инжекционное фотометрическое определение микроколичеств меди в природных водах / **Л.Н. Москвин, Г.Л. Григорьев, А.Л. Москвин, О.А. Писарева и др.** // Журнал аналитической химии. — 2000. — Т. 55, N 1. — С. 40-43.
5. **Рамазанов А.Ш., Есмаил Г.К.** Определение меди, цинка, кадмия и свинца в воде методом спектроскопии диффузного отражения // Аналитика и контроль. — 2015. — Т. 19, N 3. — С. 259-267.
6. **Неудачина Л.К., Лебедева Е.А.** Совместное определение ионов тяжелых металлов методом капиллярного зонного электрофореза с использованием комплекса селектора // Аналитика и контроль. — 2014. — Т. 18, N 4. — С. 458-468.
7. **Иванчев Г.** Дитизон и его применение. — М.: Наука, 1961. — 450 с.
8. **Гуркина Т.В., Игошин А.М.** Фотометрическое определение микрограммовых количеств меди, цинка и свинца в природных водах с использованием ксиленолового оранжевого // Журнал аналитической химии. — 1965. — Т. 20, N 7. — С. 778-781.
9. Атомно-эмиссионное с индуктивно связанной плазмой и атомно-абсорбционное с электротермической атомизацией определение тяжелых металлов и форм их нахождения в водах и донных отложениях водохранилищ / **Э.М. Седых, Н.П. Старшинова, Л.Н. Банных, Е.Ю. Ершова, Е.В. Венецианов** // Журнал аналитической химии. — 2000. — Т. 55, N 4. — С. 385-391.
10. **Абдуллин И.Ф., Турова Е.Н., Будников Г.К.** Атомно-абсорбционное определение меди и кадмия с предварительным электрохимическим и сорбционным концентрированием // Журнал аналитической химии. — 2000. — Т. 55, N 6. — С. 630-632.

11. Снигур Д.В., Дубовый В.П., Чеботарев А.Н. Атомно-абсорбционное определение меди (II) в водах после мицеллярно-экстракционного концентрирования // Вестник МГУ. Серия “Химия”. – 2020. – Т. 61, N 6. – С. 414-419.
12. Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей. – М.: Наука, 1970. – 219 с.
13. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – 202 с.

*Поступила в редакцию 28.04.2025.
Принята к опубликованию 04.06.2025.*

ՊՂՆՁԻ ԼՈՒԾԱՀԱՆԱԿԼԱՆԱԶԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՈՌԴԱՄԻՆ 6Ժ-ՈՎ ԲԵԱԿԱՆ ՋՐԵՐՈՒՄ ԵՎ ԹԱՓՈՆԱՋՐԵՐՈՒՄ

Ս.Վ. Մկրտչյան, Ա.Ս. Սահակով, Ժ.Մ. Առստամյան

Ծանր մետաղներով, այդ թվում՝ նաև պղնձով, շրջակա միջավայրի օբյեկտների աղտոտումը ժամանակակից բնապահպանական խնդիրներից է: Պղնձի միացություններով կենսոլորտի աղտոտման աղբյուրներն են գունավոր մետալուրգիայի արտադրությունը (աերոզոլային արտանետումները, արտադրական թափոնաջրերը) և մեքենաշինությունը (պղնձի գալվանապատման վաննաները):

Պղինձը, այլ ծանր մետաղների նման, կարող է կուտակվել կենդանի օրգանիզմներում՝ առաջացնելով տարբեր հիվանդություններ: Ուստի անհրաժեշտ է մշակել սահմանային թույլատրելի քանակների սահմաններում պղնձի որոշման նոր, ավելի զգայուն, ընտրողական, արագ և տնտեսապես ձեռնտու մեթոդներ:

Սույն աշխատանքում առաջարկվել է պղնձի միկրոգրամային քանակների որոշման լուծահանա-լուսաչափական մեթոդ քսանտենային շարքի ներկանյութ՝ ռոդամին 6Ժ- ով: Հիմնային ներկանյութերը մետաղների անիոնային կոմպլեքսների հետ առաջացնում են իոնական ասոցիատներ, որոնք լուծահանվում են օրգանական լուծիչներով, ներկանյութի ավելցուկը և ուղեկցող իոնները թողնելով ջրային լուծույթում: Արդյունքում բարձրանում են մեթոդի զգայնությունը և ընտրողականությունը:

Հետազոտված է պղնձի (II) քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը քսանտենային շարքի ներկանյութի՝ ռոդամին 6Ժ- ի հետ: Հաստատվել են իոնական ասոցիատի առաջացման և լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ ջրային շերտի թթվությունը, ներկանյութի և պղնձի կոնցենտրացիաները, իոնական ասոցիատի բաղադրությունը, կորզման գործակիցը և այլն: Որպես վերականգնիչ կիրառվել է ասկորբինաթթուն: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է ամիլացետատով: Լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու պղնձի կոնցենտրացիան կազմում է 0,625...10 մկգ/մլ: Կլանման մոլյար գործակիցը կազմում է 56000 ± 300 լ·մոլ⁻¹·սմ⁻¹: Ասմուսի ուղիղ գծային և հավասարակշռության տեղաշարժի

մեթոդներով հաստատվել է, որ իոնական ասոցիատում ներկանյութի կատիոնի և պղնձի մոլային հարաբերությունը հավասար է 1:1:

Մշակված մեթոդը կիրառվել է գալվանական արտադրամասի թափոնաջրերում և գետի ջրում պղնձի որոշման համար:

Առանցքային բառեր. լուծահանա-կլանաչափական մեթոդ, պղինձ, ռոդամին 6Ժ, իոնական ասոցիատ, լուծիչ:

EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF COPPER BY RHODAMINE 6G IN NATURAL AND WASTE WATERS

S.V. Mkrtchyan, A.S. Sahakov, J.M. Arstamyan

One of the modern environmental problems is the pollution of the environment objects with heavy metals, including copper. Sources of pollution of the biosphere with copper compounds are nonferrous metallurgy enterprises (aerosol emissions, industrial waste waters) and machine building (electroplating copper baths).

Copper, as well as other heavy metals, can accumulate in living organisms, causing various diseases. In this regard, there is an obvious need to develop new, more sensitive, selective, express and cost-effective methods of copper determination at the level of fractions of maximum permissible concentrations.

In the present work, an extraction-absorptiometric method for the determination of microgramme quantities of copper using the basic dye of xanthene series – rhodamine 6G is proposed. Basic dyes with anionic complexes of metals form ionic associations, which are extracted by organic solvents, leaving excess dye and accompanying ions in aqueous solution. Thus, the sensitivity and selectivity of the method are increased.

The interaction chloride anion complex of copper (II) with xanthene dye – rhodamine 6G has been studied. The optimal conditions for the formation and extraction of the ionic association have been established: the acidity of the aqueous phase; the concentrations of dye and copper, the composition of the ionic association, the extraction factor, etc. The compliance with the basic law of photometry is observed in the copper concentration interval of 0.625...10 $\mu\text{g/ml}$. The molar absorption coefficient is $56000 \pm 300 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. By Asmus direct line and equilibrium shift methods it was found that the molar ratio of dye cation to copper in the ionic association is 1:1.

The developed method was applied for the determination of copper in industrial waste waters of electroplating production and river water.

Keywords: extraction-absorptiometric method, copper, rhodamine 6G, ionic associate, solvent.