

УДК 543:543.054:544.726

Е. М. Гузенко

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра аналитической химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина
E-mail: guzenkodom@yandex.ua

ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ НА СОРБЦИОННО-ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА(VI)

С помощью оптических и цветометрических параметров систем “водный раствор комплекса дифенилкарбазоната хрома(III) – поверхность катионообменника КУ-2-8” и “водный раствор комплекса кармоазоната хрома(III) – поверхность анионообменника АВ-17-8” установлены особенности формирования адсорбционных слоёв в присутствии неорганических ионов природных и сточных вод. Получены уравнения аппроксимации для нахождения численных значений цветоразличия исследуемых гетерогенных систем и значений функции Гуревича-Кубелки-Мунка.

Ключевые слова: хром(VI), 1,5-дифенилкарбазид, кармоазин, сорбция, химическая цветометрия.

Применение оптических методов, регистрирующих аналитический сигнал непосредственно в твёрдой фазе позволяет разрабатывать чувствительные, простые и избирательные тест-методики, основанные на анализе твёрдых окрашенных материалов [1–3]. Так, с помощью метода спектроскопии диффузного отражения (СДО) можно определять микроколичества веществ-токсикантов и оптимизировать условия комплексообразования [4, 5], изучать специфику механизмов взаимодействия ионов металлов и их комплексных соединений (с органическими или неорганическими реагентами) с модифицированной поверхностью носителя [4–8], а также представлять количественные характеристики цвета анализируемых проб с целью сведения к минимуму погрешности методики [9]. Кроме того, использование компьютерной техники позволяет разрабатывать алгоритмы оценки цвета, как результирующей характеристики отдельных цветометрических параметров (ЦП) систем для решения конкретных исследовательских и производственных задач [10].

Наряду с коэффициентом диффузного отражения, используя метод СДО, можно установить основные аналитические параметры тест-образцов: цветовое различие по светлоте (ΔL); цветовое различие по насыщенности (ΔS); цветовые координаты (Δa и Δb); разнооттеночность или цветоразличие (ΔE); цветовое различие по цветовому тону (ΔT) и т. д. [11]. Определение последних входит в задачи метода химической цветометрии, который в химико-аналитической практике используется как самостоятельный метод, так и в совокупности с другими [3, 11].

Важным этапом исследовательской работы, посвящённой разработке тест-методик определения веществ, является не только выбор оптимальных параметров системы, но и изучение влияния на процесс концентрирования неорганических ионов, обуславливающих солевой фон раствора. В работах [12, 13] на примере гетерогенных систем (ГС) “водный раствор комплекса дифенилкарбазоната хрома(III) (ДФКАТ-Cr(III)) – поверхность катионообменника КУ-2-8” и “водный раствор комплекса кармоазоната хрома(III) (КАОН-Cr(III)) – поверхность

анионообменника АВ-17-8” показано, что присутствие ряда неорганических ионов природных (ПВ) и сточных вод (СВ) влияет на кинетику формирования адсорбционных слоёв на поверхности сорбентов.

Настоящая работа посвящена исследованию оптических и цветометрических параметров гетерогенных систем ДФКАТ-Сг(III) – КУ-2-8 и КАОН-Сг(III) – АВ-17-8, реализующихся при извлечении соответствующих КС из водных растворов, содержащих неорганические ионы, присутствующие в ПВ и СВ.

Экспериментальная часть

Водные растворы соответствующих комплексных соединений (КС), готовили согласно методикам, приведенным в [14, 15], с начальной концентрацией ($c_{нач}$) хрома(VI) 0,05–0,10–0,20–0,30 мкг/мл для модельных растворов поверхностных вод (МР_{ПВ}), а для модельных растворов сточных вод (МР_{СВ}) 0,43–0,50–0,60–0,70–0,80–0,90 мкг/мл. Концентрацию хрома(VI) в растворе контролировали фотометрически при $\lambda_{макс} = 540$ нм (ДФКАТ-Сг(III)) и $\lambda_{макс} = 620$ нм (КАОН-Сг(III)) в кюветах с толщиной поглощающего слоя $l = 3-5$ см. Для приготовления модельных растворов, содержащих ионы хрома(VI) и сумму неорганических ионов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}$, HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , F^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , MoO_4^{2-}), использовали соответствующие сухие соли, квалификации «чда». При моделировании растворов ПВ и СВ учитывали выбранные ранее интервалы концентраций неорганических ионов [12, 13].

В качестве сорбентов использовали катионообменник КУ-2-8 (Н-форма) и анионообменник АВ-17-8 (СI-форма), с диаметром зёрен сорбента (d_3) фракциями 0,40±0,43 – 0,43±0,50 – 0,50±0,60 мм, массой (m_c) 0,1 – 0,3 – 0,5 г, которые помещали в стеклянные трубки (сорбционные колонки) с внутренним диаметром (d) 6 – 8 – 10 мм. Через слой сорбента при температуре окружающей среды 18±20°C с фиксированной объёмной скоростью 6,0 мл/мин (система ДФКАТ-Сг(III) – КУ-2-8) и 8,0 мл/мин (система КАОН-Сг(III) – АВ-17-8) пропускали водные растворы КС с заданными концентрациями хрома(VI), содержащие соответствующие неорганические ионы. Для количественного определения хрома(VI) регистрировали спектры диффузного отражения и ЦП соответствующих концентратов с помощью спектрофотометра СФ-56. Остаточную концентрацию ($c_{ост}$) КС в элюате контролировали фотометрическим методом при выше указанных условиях.

Результаты и их обсуждения

На рис. 1 приведены графические зависимости ЦП образцов (концентратов) после динамического концентрирования комплексов ДФКАТ-Сг(III) на КУ-2-8 и КАОН-Сг(III) на АВ-17-8 из растворов не содержащих неорганические ионы ПВ и СВ. Необходимо отметить, что при извлечении КС ДФКАТ-Сг(III) и КАОН-Сг(III) в присутствии МР_{ПВ} и МР_{СВ}, зависимости построенные в координатах ЦП = $f(c_{нач})$ имеют форму, подобную кривым на рис. 1.

Сравнительный анализ кривых, в пределах каждой из систем, позволяет отметить идентичный ход изменения ЦП по мере увеличения $c_{нач}$ КС, что в свою очередь свидетельствует о схожих механизмах формирования адсорбционных слоёв на поверхности сорбентов [4, 6–8].

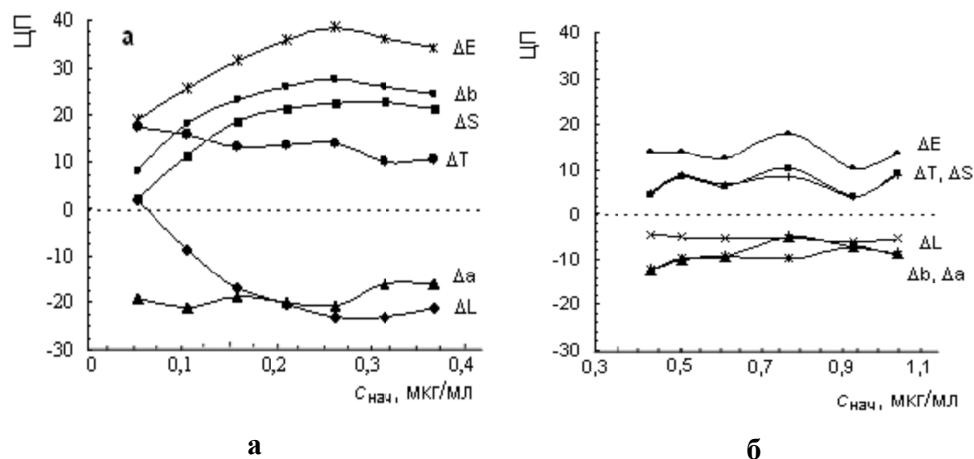


Рис. 1. Связь цветометрических параметров концентратов с $c_{нач}$ КС:
а – ДФКАТ-Сr(III) – КУ-2-8; **б** – КАОН-Сr(III) – АВ-17-8.

На основании полученных зависимостей представляется возможным построение рядов значимости ЦП исследуемых ГС:

$\Delta E > \Delta b > \Delta S > \Delta T > \Delta a > \Delta L$ (система ДФКАТ-Сr(III) – КУ-2-8);

$\Delta E > \Delta T > \Delta S > \Delta b > \Delta a > \Delta L$ (система КАОН-Сr(III) – АВ-17-8).

Для обеих систем наиболее значимой является функция цветоразличия ΔE , которую учитывали при разработке визуальных тест-шкал определения хрома(VI) в модельных растворах ПВ и СВ, с учётом условия $\Delta E \geq 10$. Для построения градуировочных тест-шкал для каждой из систем, полученные концентраты анализировали по вышеуказанной методике, а затем рассчитывали значение ΔE (табл. 1) по формуле: $\Delta E = [(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 + (\Delta L)^2]^{1/2}$, где Δa , Δb – цветовые координаты, ΔL – цветовое различие по светлоте [11].

Таблица 1

Численные значения ΔE для систем ДФКАТ-Сr(III) – КУ-2-8 и КАОН-Сr(III) – АВ-17-8

Система	$c_{нач}$, мкг/мл	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
ДФКАТ-Сr(III) – КУ-2-8	Холостой раствор*	10,11	13,59	13,76	18,02	22,32	27,76
	MP _{ПВ}	12,64	17,89	20,89	24,03	28,44	28,45
	MP _{СВ}	15,10	20,05	20,82	24,2	25,72	25,73
КАОН-Сr(III) – АВ-17-8	$c_{нач}$, мкг/мл	0,43	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
	Холостой раствор*	12,43	13,88	14,03	17,82	18,3	19,6
	MP _{СВ}	29,23	30,12	37,09	40,13	41,06	42,74

* раствор КС, не содержащий неорганических ионов ПВ и СВ.

Как видно из табличных данных, по мере увеличения концентрации КС, значения ΔE возрастают. Причём в случае $MP_{ПВ}$ и $MP_{СВ}$ значения ΔE увеличиваются на несколько порядков, что сопровождается углублением окраски анализируемых образцов. Последнее позволяет повысить точность определения хрома(VI) в анализируемой пробе воды при визуально-колориметрическом варианте регистрации аналитического сигнала.

В продолжение исследований, проведена математическая обработка участков цветометрических кривых, на которых наблюдаются перегибы (рис. 1). Отмеченные особенности в ходе кривых сопровождаются изменением геометрии формирования адсорбционных слоёв на поверхности ионитов. Так в работе [15] показано, что при извлечении комплексов ДФКАТ-Сг(III) и КАОН-Сг(III) органомономерными ионообменниками КУ-2-8 и АВ-17-8, процесс концентрирования сопровождается переориентацией комплексных ионов относительно поверхности ионитов с планарного расположения в вертикальное. Приведенные сведения о специфике формирования адсорбционных слоёв в исследуемых ГС полностью согласуются с результатами, полученными в данной работе.

В табл. 2 приведены уравнения аппроксимации и диапазон линейности ЦП цветоразличия от начальной концентрации КС. Полученные коэффициенты корреляции (r^2) свидетельствуют о пригодности приведенных уравнений для нахождения численных значений ΔE систем без проведения многостадийных расчётов.

Таблица 2

Уравнения аппроксимаций вида $y = bx+a$ (b, a – коэффициенты) графических зависимостей $\Delta E = f(c_{нач})$

Параметр системы		Уравнения аппроксимации $\Delta E = b \cdot c_{нач} + a$	Диапазон $c_{нач}$ КС, мкг/мл	r^2
система ДФКАТ-Сг(III) – КУ-2-8				
$d_3 = 0,43 \div 0,50$ мм	$m_c = 0,3$ г, $d_k = 8$ мм	$\Delta E = 55,48 \cdot c_{нач} + 10,11$	0,05÷0,20	0,90
		$\Delta E = 31,7 \cdot c_{нач} + 14,40$	0,20÷0,30	0,89
	$m_c = 0,1$ г, $d_k = 6$ мм	$\Delta E = 57,7 \cdot c_{нач} + 8,12$	0,05÷0,015	0,96
		$\Delta E = 34,4 \cdot c_{нач} + 11,72$	0,15÷0,25	0,94
$m_c = 0,5$ г, $d_k = 10$ мм	$d_3 = 0,4 \div 0,43$ мм	$\Delta E = 86,88 \cdot c_{нач} + 6,15$	0,05÷0,20	0,97
		$\Delta E = -41,36 \cdot c_{нач} + 31,97$	0,20÷0,35	0,95
	$d_3 = 0,43 \div 0,5$ мм	$\Delta E = 67,38 \cdot c_{нач} + 5,92$	0,05÷0,30	0,95
		$\Delta E = -6,51 \cdot c_{нач} + 29,61$	0,50÷0,30	0,92
	$d_3 = 0,5 \div 0,6$ мм	$\Delta E = 96,98 \cdot c_{нач} + 15,46$	0,05÷0,25	0,97
		$\Delta E = -42,60 \cdot c_{нач} + 48,93$	0,25÷0,35	1

продолжение таблицы 2

Параметр системы		Уравнения аппроксимации $\Delta E = b \cdot c_{\text{нач}} + a$	Диапазон $c_{\text{нач}}$ КС, мкг/мл	r^2
система КАОН-Cr(III) – АВ-17-8				
$d_3 = 0,43 \div 0,50$ мм	$m_c = 0,1$ г, $d_k = 6$ мм	$\Delta E = 296,76 \cdot c_{\text{нач}} - 122,75$	0,43÷0,60	0,83
		$\Delta E = -140,51 \cdot c_{\text{нач}} + 137,79$	0,60÷1,00	0,85
	$m_c = 0,3$ г, $d_k = 8$ мм	$\Delta E = 10,616 \cdot c_{\text{нач}} + 19,92$	0,43÷0,60	0,90
		$\Delta E = -33,24 \cdot c_{\text{нач}} + 45,32$	0,60÷1,00	0,87
$m_c = 0,5$ г, $d_k = 10$ мм	$d_3 = 0,4 \div 0,43$ мм	$\Delta E = 79,42 \cdot c_{\text{нач}} + 4,59$	0,43÷0,75	0,93
		$\Delta E = -20,67 \cdot c_{\text{нач}} + 34,59$	0,75÷1,00	0,91
	$d_3 = 0,43 \div 0,50$ мм	$\Delta E = -1,88 \cdot c_{\text{нач}} + 14,77$	0,43÷0,75	0,87
		$\Delta E = -11,58 \cdot c_{\text{нач}} + 21,69$	0,75÷1,00	0,84
	$d_3 = 0,50 \div 0,60$ мм	$\Delta E = -26,84 \cdot c_{\text{нач}} + 45,46$	0,43÷0,75	0,88
		$\Delta E = 13,52 \cdot c_{\text{нач}} + 13,43$	0,75÷1,00	0,85

При разработке тест-методик определения хрома(VI) в полевых условиях, с использованием индикаторных трубок, важным этапом работы является подбор эксплуатационных параметров тест-системы. Учитывая это, изучено влияние геометрических параметров сорбционной колонки и фракционного состава на функцию $F(R)$, а также получены спектры диффузного отражения концентратов ДФКАТ-Cr(III) – КУ-2-8 и КАОН-Cr(III) – АВ-17-8. По построенным графическим зависимостям $F(R) = f(c_{\text{нач}})$, найдены уравнения аппроксимации и коэффициенты корреляции, численные значения которых приведены в табл. 3. При $d_k = 8 - 6$ мм, $m_c = 0,3 - 0,1$ г и $d_3 = 0,40 \div 0,43$ и $0,05 \div 0,60$ мм экспериментальные исследования не проводились, так как при указанных условиях не соблюдается постоянство гидродинамической обстановки в сорбционной колонке [16].

Приведенные уравнения позволяют использовать их для теоретических расчётов функции $F(R)$ с учётом геометрических и гидродинамических параметров системы.

Таблица 3

Уравнения аппроксимации и диапазон определяемых концентраций ($c_{\min/\max}^{**}$) при разных условиях эксперимента

Система ДФКАТ-Сг(III)–КУ-2-8				
$m, \text{г}$	$d_k, \text{мм}$	$d_s, \text{мм}$		
		0,40÷0,43	0,43÷0,50	0,50÷0,60
0,5	10	$F(R) = 1,840 \cdot c_{\text{нач}} + 0,325;$ $r^2 = 0,99;$ $c_{\min/\max} = 0,05/0,20 \text{ мкг/мл}$	$F(R) = 1,057 \cdot c_{\text{нач}} + 0,387; r^2 = 0,98;$ $c_{\min/\max} = 0,05/0,35 \text{ мкг/мл}$	$F(R) = 1,940 \cdot c_{\text{нач}} + 0,259;$ $r^2 = 0,98;$ $c_{\min/\max} = 0,05/0,25 \text{ мкг/мл}$
0,3	8	—	$F(R) = 1,290 \cdot c_{\text{нач}} + 0,338; r^2 = 0,99;$ $c_{\min/\max} = 0,05/0,20 \text{ мкг/мл}$	—
0,1	6	—	$F(R) = 2,201 \cdot c_{\text{нач}} + 0,287; r^2 = 0,99;$ $c_{\min/\max} = 0,05/0,15 \text{ мкг/мл}$	—
Система КАОН-Сг(III)–АВ-17-8				
$m, \text{г}$	$d_k, \text{мм}$	$d_s, \text{мм}$		
		0,40÷0,43	0,43÷0,50	0,50÷0,60
0,5	10	$F(R) = 0,490 \cdot c_{\text{нач}} + 0,291;$ $r^2 = 0,97;$ $c_{\min/\max} = 0,43/0,75 \text{ мкг/мл}$	$F(R) = 0,966 \cdot c_{\text{нач}} + 0,004; r^2 = 0,89;$ $c_{\min/\max} = 0,43/0,60 \text{ мкг/мл}$	$F(R) = 0,092 \cdot c_{\text{нач}} + 0,473;$ $r^2 = 0,97;$ $c_{\min/\max} = 0,43/0,75 \text{ мкг/мл}$
0,3	8	—	$F(R) = 0,180 \cdot c_{\text{нач}} + 0,461;$ $r^2 = 0,96;$ $c_{\min/\max} = 0,43/0,75 \text{ мкг/мл}$	—
0,1	6	—	$F(R) = 0,698 \cdot c_{\text{нач}} + 0,049;$ $r^2 = 0,99;$ $c_{\min/\max} = 0,43/0,75 \text{ мкг/мл}$	—

** диапазон минимальной и максимальной концентраций КС в растворе.

Таким образом, с применением методов СДО и химической цветометрии установлено, что при увеличении $c_{\text{нач}}$, а также в $MP_{\text{ПВ}}$ и $MP_{\text{СВ}}$ происходит изменение геометрии формирования адсорбционных слоёв на поверхности ионообменников, что влияет на выбор оптимальных условий концентрирования КС ДФКАТ-Сг(III) и КАОН-Сг(III) при разработке тест-системы в варианте индикаторной трубки.

Литература

1. Отто М. Современные методы аналитической химии / М. Отто. [пер. с немецкого А.В. Гармаша]. – М.: Техносфера, 2003. – I, II т. – 416 с.
2. Брыкина Г.Д. Твёрдофазная спектрофотометрия / Г.Д. Брыкина, Д.Ю. Марченко, О.А. Шпигун // Журн. анал. химии. – 1995. – Т. 50, № 5. – С. 484–491.
3. Золотов Ю.А. Химические тест-методы анализа / Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
4. Иванов В. Оптические и цветометрические характеристики комплексов эрбия с арсеназо I, арсеназо III и хлорфосфозо III / В. Иванов, Н. Ермакова // Вестн. Моск. Ун-та. – Сер. 2. Химия. – 2000. – Т. 41, № 3. – С. 174–177.

5. *Іванов В.* Цветометрические и кислотно-основные характеристики пирогаллолового красного и бром-пирогаллолового красного / В. Иванов, А. Мамедова // Вестн. Моск. Ун-та. – Сер. 2. Химия. – 2002. – Т. 43, № 3. – С. 167–171.
6. *Іванов В.* Спектроскопия диффузного отражения иммобилизованных на силикагеле комплексов никеля с диметилглиоксимом и бензилдиоксимом / В. Иванов, Н. Ершова // Вестн. Моск. Ун-та. – Сер. 2. Химия. – 1999. – Т. 40, № 1. – С. 22–26.
7. Сорбционно-спектрофотометрическое и тест-определение цинка(II) в виде разнолигандного комплекса с 1,10-фенантролином и бромфеноловым синим / О.А. Запорожец, Л.С. Иванько, Л.В. Быкова [и др.] // Журн. анал. хим. – 2004. – Т. 59, № 1. – С. 29–34.
8. Использование реакций диазотирования и азосочетания с участием пенополиуретана для определения нитрит-ионов с помощью спектроскопии диффузного отражения и цветометрических сканер-технологий / С.Г. Дмитриенко, В.В. Апяри, О.А. Свиридова [и др.] // Вестн. Моск. Ун-та. – Сер. 2. Химия. – 2004. – Т. 45, № 2. – С. 131–138.
9. *Островская М.И.* О максимальной погрешности визуального тестирования воды реagentными индикаторными средствами / М.И. Островская // Журн. анал. хим. – 1999. – Т. 54, № 11. – С. 1126–1133.
10. *Применение* сканера и компьютерных программ цифровой обработки изображений для количественного определения сорбированных веществ / Ю.Л. Шишкин, С.Г. Дмитриенко, О.М. Медведева [и др.] // Журн. анал. хим. – 2004. – Т. 59, № 2. – С. 119–124.
11. *Кириллов Е.А.* Цветоведение / Е.А. Кириллов. – М.: Легпромбытиздат, 1987. – 128 с.
12. *Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М.* Влияние макросостава природных и сточных вод на извлечение хрома(VI) в виде его комплексов с редокс-реагентами в динамическом режиме // Вопросы химии и хим. технологии. – 2012. – № 1. – С. 114–118.
13. *Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М.* Влияние солевых ионов природных и сточных вод на реакции взаимодействия и сорбционное извлечение хрома(VI) в виде его комплексов с 1,5-дифенилкарбазидом и кармоазинном // Вестник ОНУ. Сер. Химия. – 2010. – Т. 15. – Вып. 12–13. – С. 80–85.
14. *Марченко З., Бальцежак М.* Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе: Пер. с польск. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.
15. *Гузенко О.М.* Твердофазно-спектрофотометричне та тест-визначення хрому(VI) у водах в динамічному режимі : дис. ... канд. хім. наук: 02.00.02. – Одеса, 2009. – 142 с.
16. *Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Венецианова Е.В. и др.* Основы расчёта и оптимизации ионообменных процессов. – М.: Наука, 1972. – 170 с.

Стаття надійшла до редакції 23.02.13

О. М. Гузенко

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра аналітичної хімії, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна,
e-mail: guzenkodom@yandex.ua

ВПЛИВ НЕОРГАНІЧНИХ ІОНІВ НА СОРБЦІЙНО-КОЛЬОРОМЕТРИЧНЕ І ТЕСТ-ВИЗНАЧЕННЯ ХРОМУ(VI)

Резюме

За допомогою оптичних і кольорометричних параметрів систем “водний розчин комплексу дифенілкарбазонату хрому(III) – поверхня катіонообмінника КУ-2-8” і “водний розчин комплексу кармоазонату хрому(III) – поверхня аніонообмінника АВ-17-8” встановлені особливості формування адсорбційних шарів у присутності неорганічних іонів природних і стічних вод. Отримано рівняння апроксимації для розрахунку чисельних значень кольоророзрізнення систем, які досліджуються, і значень функції Гуревича-Кубелки-Мунка.

Ключові слова: хром(VI), 1,5-дифенілкарбазид, кармоазин, сорбція, хімічна цветометрія.

H. M. Guzenko

Odessa National University, Department of analytical chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine, e-mail: guzenkodom@yandex.ua

**INORGANIC IONS ON THE SORPTION-CHROMATICITY
AND TEST THE DETERMINATION OF CHROMIUM(VI)**

Summary

The features of the adsorption layers mechanism in the presence of inorganic ions amounts that are typical for natural and waste waters were established by using the optical and chromaticity parameters of the systems «an aqueous solution of complex 1,5-diphenylcarbazone of chromium(III) – the surface of the cation exchanger CU-2-8» and «an aqueous solution of complex chromium(III) karmoazone – the surface anion exchanger AV-17-8». The approximation equations for finding the numerical values of color difference systems and values of Gurevich-Kubelka-Munk function are obtained.

Keywords: chromium(VI), 1,5-diphenylcarbazide, karmoazin, sorption, chemical colorimetry.