

УДК 543:543.054:546.766:54-412.2

А. Н. Чеботарёв, Е. М. ГузенкоОдесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра аналитической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина**ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ
ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД
НА РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
И СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ХРОМА(VI)
В ВИДЕ ЕГО КОМПЛЕКСОВ
С 1,5-ДИФЕНИЛКАРБАЗИДОМ И КАРМОАЗИНОМ**

Исследовано индивидуальное влияние неорганических ионов природных и сточных вод на реакции комплексообразования хрома(VI) с органическими реагентами 1,5-дифенилкарбазидом и кармоазинном, а также процесс сорбционного извлечения комплексов дифенилкарбазоната хрома(III) и кармоазоната хрома(III) органополимерными ионитами. Установлены предельные концентрации неорганических ионов, не влияющих на процесс комплексообразования и извлечение хрома(VI).

Ключевые слова: хром(VI), 1,5-дифенилкарбазид, кармоазин, природные, сточные воды, сорбция.

Органические реагенты (ОР) позволяют получать окрашенные комплексные соединения (КС) для последующего использования их химико-аналитических характеристик при разработке различных вариантов детектирования аналитического сигнала. Как отмечено в ряде работ [1—6], для направленного подбора ОР при определении различных ионов металлов необходимо проведение предварительной систематизации сведений об известных в настоящее время аналитических ОР.

В работе [7] проведен обзор литературы, систематизирующий данные об используемых ОР при определении хрома(VI) в водах разных категорий. Авторами показано, что одним из распространенных приёмов, применяемых при определении хрома(VI), является его предварительный перевод в комплексное соединение с органическим или неорганическим реагентом. При этом достигается высокая чувствительность его определения, а также возможность использования различных физико-химических методов.

В настоящей работе в качестве ОР для определения хрома(VI) использовали 1,5-дифенилкарбазид (ДФК) и кармоазин (КАН), образующие в растворе аналитические формы в виде соответствующих КС. Существенное влияние на реакции комплексообразования могут оказывать характерные для природных и сточных вод разные по природе неорганические ионы. Из данных литературы [8—15] следует, что для поверхностных природных вод (ПВ) и промывных сточных вод (СВ) гальванических производств характерна многокомпонентность их химического состава. Как правило, авторы приводят ориентировочный перечень ионов, присутствующих в ПВ или СВ, адекватно отображающий реальный состав соответствующей категории воды. Таковыми являются следующие ионы: 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-} .

Многообразие указанных неорганических ионов, обладающих индивидуальными физико-химическими характеристиками, обуславливает необходимость изучения влияния каждого из них в отдельности на реакцию комплексообразования хрома(VI) с органическими реагентамиДФК и КАН, а также на процесс динамического сорбционного извлечения соответствующих КС.

Экспериментальная часть

Водные растворы комплексов дифенилкарбазоната хрома(III) (ДФКАТ-Сг(III)) и кармоазоната хрома(III) (КАТ-Сг(III)) готовили согласно методикам, приведенным в [7], с начальной концентрацией ($c_{нач}$) хрома(VI), изменяющейся в диапазоне от 0,05 до 5,00 мкг/мл. Концентрацию хрома(VI) в растворе контролировали фотометрически при $\lambda = 540$ нм (ДФКАТ-Сг(III)) и $\lambda = 620$ нм (КАТ-Сг(III)) в кюветах с толщиной оптического слоя $\lambda = 5$ см.

Для приготовления модельных растворов, содержащих ионы хрома(VI) и соответствующие неорганические ионы, согласно выше приведенному перечню, использовали соответствующие сухие соли квалификации «ч. д. а.». При моделировании растворов ПВ и СВ, содержащих неорганические ионы, учитывали определённый интервал их концентраций, приведенный в работах [8—11]. Приготовление модельных растворов СВ, с последующим их использованием для решения поставленных задач, требовало предварительного разбавления.

Исследование влияния неорганических ионов на процесс динамического сорбционного извлечения хрома(VI) из модельных растворов ПВ и СВ в присутствии каждого из неорганических ионов в отдельности проводили с использованием предварительно подготовленных по соответствующим методикам [16] ионитов — катионита КУ-2-8 (Н-форма) и анионита АВ-17-8 (СІ-форма) с диаметром зёрен (d_3) 0,43÷0,50 мм, массой (m_c) 0,50—1,00—2,00 г, которые помещали в стеклянные трубки (колонки) с внутренним диаметром (d_k) 1,00 см. Через слой сорбента при температуре окружающей среды 18÷20 °С пропускали водные растворы комплексов ДФКАТ-Сг(III) и КАТ-Сг(III) с заданными концентрациями хрома(VI). На протяжении всего эксперимента соблюдался ламинарный режим течения жидкости с объёмной скоростью ($V_{об}$) 6,00—8,00 мл/мин. Остаточная концентрация ($c_{ост}$) комплексов в элюате на выходе из сорбционной колонки контролировалась фотометрическим методом при выше указанных условиях. Необходимо отметить, что при извлечении комплекса ДФКАТ-Сг(III) при приготовлении модельного раствора в большей мере учитывали содержание катионов, а для комплекса КАТ-Сг(III) — содержание анионов.

Результаты и их обсуждение

Известно [7, 13], что реакции взаимодействия хрома(VI) с ДФК и КАН сопровождаются стадией восстановления Сг(VI) до Сг(III) с одновременным образованием окисленной формы соответствующего реагента — дифенилкарбазона и кармоазона, которые с ионами хрома(III) в кислой среде (рН 1÷2) образуют заряженные, устойчивые, со строгой стехиомет-

рией комплексы красно-фиолетового цвета — положительно заряженный ДФКАТ-Сг(III) и отрицательно заряженный КАТ-Сг(III).

Схематично соответствующие химические реакции комплексообразования можно представить в виде следующих уравнений [7]:



где $\text{H}_2(\text{RH})$ — дифенилкарбазид, RH — дифенилкарбазон, HR^{2-} — кармоазин; RO^{3-} — кармоазон.

Аналитические формы хрома(VI) в виде его соответствующих КС позволяют использовать различные органополимерные ионообменники, выбор которых может быть обусловлен зарядом извлекаемого КС, а также проводить его твёрдофазно-спектроскопическое определение. При разработке твёрдофазно-спектроскопических методик определения хрома(VI) в водах разных категорий, с использованием предварительного концентрирования соответствующих КС, необходимо учитывать такие характеристики последних, как заряд комплексного иона, окраску КС, а также стабильность в растворе и на поверхности носителя [7].

Принимая во внимание максимальную концентрацию неорганических ионов в поверхностных и сточных водах, на первом этапе исследования экспериментальным путём установлены их индивидуальные предельные концентрации (c_{max}), не влияющие на реакции комплексообразования хрома(VI) с ДФК и КАН, численные значения которых приведены в таблице.

Таблица

Предельные концентрации неорганических ионов ПВ и СВ, не влияющих на реакции комплексообразования Сг(VI) с ДФК и КАН

Категория воды	Катионы (c_{max} , мг/л)													
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	K ⁺	Al ³⁺	Na ⁺
ПВ	50	50	2	0,005	2	1	0,02	0,005	0,002	0,013	0,023	55	8	55
СВ	60	36	14	110										

Категория воды	Анионы (c_{max} , мг/л)							
	Сг(VI)	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	HPO ₄ ²⁻	F ⁻	MoO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
ПВ		248	2	95,8	5	0,3	0,01	85
СВ	300	90	24	90				

Из полученных данных следует, что в случае растворов, моделирующих ПВ, содержащие наиболее распространенные неорганические ионы, а именно катионы щелочных и щелочно-земельных металлов, а также гидрокарбонат-, хлорид- и сульфат анионы, заметное влияние их на реакции комплексообразования происходит только при превышении численных значений концентраций, указанных в таблице. При исследовании

индивидуального влияния неорганических ионов, содержащихся в СВ, установлено, что даже при максимальном содержании их в данной категории воды [11], при условии предварительной пробоподготовки (разбавления модельного раствора), не наблюдается влияния на реакции комплексообразования.

Отмеченные особенности связаны с изменением условий протекания исследуемых реакций, с последующим изменением их оптимальных условий (кислотности среды, стехиометрии аналитической формы, ионной силы раствора и т.д.). Установленные c_{\max} использованы при приготовлении модельных растворов в дальнейших исследованиях.

Для выяснения специфики формирования адсорбционных слоёв на поверхности ионообменников КУ-2-8 и АВ-17-8 по результатам динамического извлечения исследуемых КС были построены соответствующие выходные кривые, характеризующие связь между остаточной концентрацией КС ($c_{\text{ост}}$) и объёмом раствора сорбата, прошедшего через слой носителя ($V_{\text{р-ра}}$) при фиксированных $V_{\text{об}}$, $c_{\text{нач}}$, m_c , d_z и d_k .

На следующем этапе работы изучено влияние неорганических ионов на динамическое сорбционное извлечение комплексов хрома(VI) из модельных растворов ПВ и СВ в присутствии каждого из неорганических ионов в отдельности при указанных выше условиях.

В связи с однотипным характером полученных зависимостей для всех изученных систем на рисунке приведены типичные выходные кривые, полученные для системы «раствор комплекса ДФКАТ-Сг(III) — поверхность катионообменника КУ-2-8» в присутствии неорганических ионов ПВ, содержащихся в растворе сорбата в диапазоне концентраций (c_{\max}), приведенных в таблице.

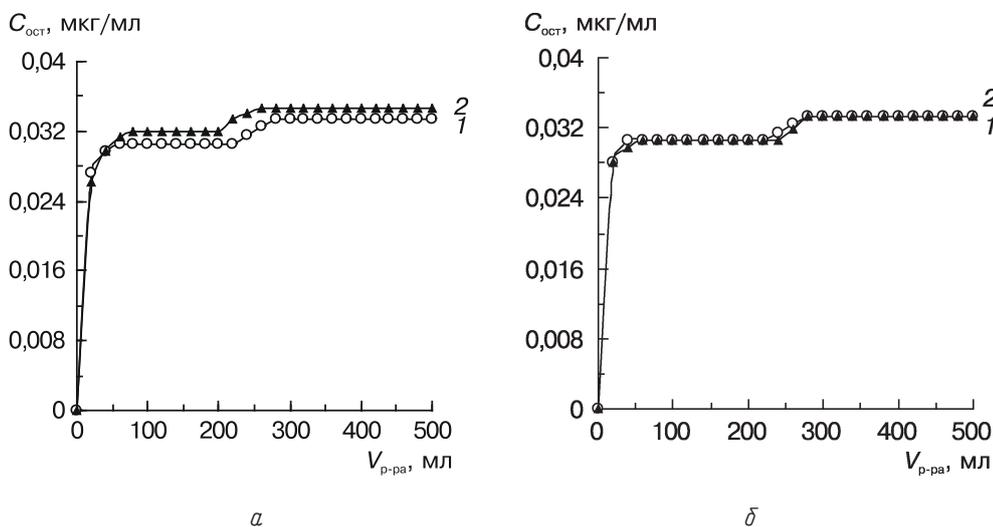


Рис. Зависимость значений $c_{\text{ост}}$ комплекса ДФКАТ-Сг(III) в присутствии (а) — катиона Na^+ и (б) — аниона NO_3^- от объёма раствора комплекса, прошедшего через сорбционную колонку. $c_{\text{нач}} = 0,1$ мкг/мл; $m_c = 0,5$ г; $V_{\text{об}} = 8,0$ мл/мин. Кривые 1 — «холостые» пробы раствора КС (без неорганических ионов); кривые 2 — модельные растворы, содержащие по отдельности неорганические ионы ПВ и СВ

Можно отметить, что в пределах одной системы, независимо от вида пробы раствора анализируемой воды, механизмы формирования адсорбционного слоя на поверхности соответствующего сорбента однотипны. Например, на приведенных графических зависимостях все выходные кривые имеют два выраженных плато. Первое плато отвечает формированию монослоя КС на поверхности носителя, что обусловлено электростатическим притяжением положительно заряженного комплекса ДФКАТ-Сг(III) отрицательно заряженной поверхностью сорбента КУ-2-8 за счёт сил кулоновского притяжения и начала формирования монослоя планарной ориентации. Второе — продолжительное плато, свидетельствует об окончании процесса формирования адсорбционного слоя, за счёт переориентации молекул адсорбата на поверхности ионита с планарного на вертикальное [7].

Подобные рассуждения справедливы и для системы КАТ-Сг(III) — АВ-17-8. Однако при формировании монослоя на поверхности анионита АВ-17-8 степень вклада электростатических взаимодействий в этот процесс более значительна по сравнению с системой ДФКАТ-Сг(III) — КУ-2-8. Указанное отличие обусловлено разной локализацией зарядов в извлекаемых комплексных ионах (внутрисферный заряд — для комплекса ДФКАТ-Сг(III) и внешнесферный — для комплекса КАТ-Сг(III)), что влияет на время достижения равновесия в сорбционных системах [7]. Аналогичные формы имеют выходные сорбционные кривые извлекаемых КС в присутствии каждого из ионов, характерных для СВ, в пределах содержаний, приведенных в таблице. Следовательно, можно сделать вывод о том, что присутствие в растворе сорбата каждого из рассмотренных неорганических ионов, характерных для ПВ и СВ, не влияет на процесс сорбционного извлечения исследуемых КС.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что химическая природа соответствующих неорганических ионов не влияет на протекание реакций комплексообразования хрома(VI) с редокс-реагентами 1,5-дифенилкарбазидом и кармоaziном, и выявить соответствующие предельные концентрации; изучить индивидуальное влияние неорганических ионов ПВ и СВ на специфику формирования адсорбционного слоя на поверхности сорбента в варианте гетерогенных систем «раствор комплекса ДФКАТ-Сг(III) — поверхность катионообменника КУ-2-8» и «раствор комплекса КАТ-Сг(III) — поверхность анионообменника АВ-17-8».

Литература

1. Пилипенко А. Т., Савранский Л. И., Пилипенко Л. А. Классификация аналитических органических реагентов // Журн. аналит. хим. — 1991. — Т. 46, № 2. — С. 386—392.
2. Коренман И. М. Органические реагенты в неорганическом анализе. — М.: Химия, 1980. — 448 с.
3. Пилипенко А. Т. Органічні реактиви в неорганічному аналізі. — К.: Вища школа, 1972. — 216 с.
4. Органические реагенты в неорганическом анализе / З. Хольцберг, Л. Дивиж, Л. Крал [и др.]. — М.: Мир, 1979. — 752 с.
5. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. — М.: Мир, 1964. — 348 с.
6. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. — М.: Мир. — 1971. — 502 с.
7. Гузенко О. М. Твердофазно-спектрофотометричне та тест-визначення хрому(VI) у водах в динамічному режимі : автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.02. — Одеса, 2009. — 24 с.

8. Набиванець Б. Й., Сухан В. В., Қалабіна Л. В. Аналітична хімія природного середовища. — К.: Либідь, 1996. — 304 с.
9. Куцева Н. К. Нормативно-методическое обеспечение контроля качества воды // Журн. аналит. хим. — 2005. — Т. 60, № 8. — С. 886—893.
10. Справочник по гидрохимии / Под ред. А. М. Никанорова. — Л.: Гидрометеиздат, 1989. — 392 с.
11. Очистка хром- и цинксодержащего стока гальванического цеха ионнообменным методом / Евсикова Л. П., Куролап Н. С., Шевченко Р. Ш. и [др.] // В сб.: Теория и практика сорбционных процессов. — Воронеж: ВГХ, 1973. — № 8. — С. 114—118.
12. Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). — М.: Химия, 1980. — 336 с.
13. Комплексообразование в окислительно-восстановительной системе хром(VI)-4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 / А. Н. Чеботарёв, И. С. Ефимова, Е. М. Гузенко, Т. М. Щербакова // Укр. хим. журн. — 2008. — Т. 74, № 7. — С. 7—12.

О. М. Чеботарьов, О. М. Гузенко

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра аналитической химии,
вул. Дворянская, 2, Одеса, 65082, Украина

**ВПЛИВ НЕОРГАНІЧНИХ ІОНІВ ПРИРОДНИХ І СТИЧНИХ ВОД
НА РЕАКЦІЇ ВЗАЄМОДІЇ ТА СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ХРОМУ(VI)
У ВИГЛЯДІ ЙОГО КОМПЛЕКСІВ З 1,5-ДИФЕНІЛКАРБАЗИДОМ
І КАРМОАЗИНОМ**

Резюме

Досліджено індивідуальний вплив неорганічних іонів природних і стічних вод на реакції комплексоутворення хром(VI) з органічними реагентами 1,5-дифенілкарбазидом і кармоaziном, а також процес сорбційного вилучення комплексів дифенілкарбазонату хром(III) і кармоазонату хром(III) органополімерними іонітами. Встановлено граничні концентрації неорганічних іонів, що не впливають на процес комплексоутворення та вилучення хром(VI).

Ключові слова: хром(VI), 1,5-дифенілкарбазид, кармоазин, природні, стічні води, сорбція.

A. N. Chebotaryov, H. M. Guzenko

Odessa National University, Department of analytical chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

**INFLUENCE OF INORGANIC IONS NATURAL AND SEWAGE
ON REACTION OF INTERACTION AND SORPTION EXTRACTION OF
CHROMIUM(VI) IN THE FORM OF ITS COMPLEXES
WITH 1,5-DIPHENYLKARBAZID AND CARMOAZINE**

Summary

Individual influence of inorganic ions natural and sewages on reactions of a complex formation of chromium(VI) with organic reagents 1,5-diphenylkarbazide and carmoazine, and also process sorption extractions of complexes chromium(III) diphenylkarbazonate and chromium(III) diphenylcarmoazonate on ion-exchangers resins is investigated. Limiting concentration of the inorganic ions which are not influencing process of a complex formation and extraction of chromium(VI) are established.

Key words: chromium(VI), 1,5-diphenylkarbazide, carmoazine, natural, sewages, sorption.