

УДК 543 : 546 . 76

ВПЛИВ ВИСОЛЮВАЧА НА УТВОРЕННЯ ТА ЕКСТРАКЦІЮ ІА ХРОМУ (VI) З СИМЕТРИЧНИМИ ЦІАНИНОВИМИ БАРВНИКАМИ

Мага І.М.*, Балог Й.С.*, Андрух В.А.**

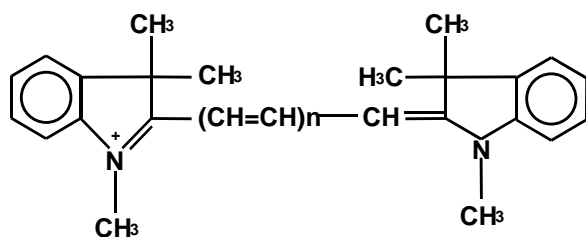
*Ужгородський національний університет, м.Ужгород, вул. Підгірна 46

**Кошицький університет ім.П.Й.Шафаріка, Словаччина, Моїзесова 14, м. Кошице, SK-04154

Хром та його сполуки широке використання в техніці, зокрема: для обробки шкіри, гальванічних покриттів, очистки від іржі, і накипів металів і т.д. [1].

В зв'язку з високою токсичністю, особливо сполук хрому (VI) та посиленими в останній час вимогами до оточуючого середовища дуже важливо мати надійні та високочутливі методи визначення в першу чергу цієї форми хрому [2]. До таких методів відносяться спектрофото-метричні методи, що базуються на використанні основних, зокрема, ціанінових барвників [3]. Ці методи характеризуються низькою границею виявлення та у ряді випадків високою селективністю визначення. Важливим фактором для екстракційно-фотометричного визначення є вплив висолювачів [4,5]. В літературі наводиться мало даних про вплив висолювачів на екстракцію іонних асоціатів (ІА) хрому (VI) і катіонів основних барвників. В роботі [6] нами розглянуто вплив висолювача на утворення та екстракцію ІА хрому (VI) з ціановими несиметричними барвниками.

Метою даної роботи є вивчення впливу висолювачів - хлоридів лужних, лужно-земельних металів і алюмінію на екстракцію ІА хрому (VI) з деякими ціаніновими симетричними барвниками загальної формули:



Де $n=0$, N,N'-диметиліндоціанін (ДІЦ); $n=1$, N,N'-диметиліндокарбоціанін (ДІК); $n=2$, N,N'-диметиліндодикарбоціанін (ДІДК); $n=3$, N,N'-диметиліндотрикарбоціанін (ДІТК).

Експериментальна частина

Вихідний 10^{-1} моль/дм розчин біхромату калію готували розведенням точної наважки препарату (хч) в дистильованій воді. Розчини з меншою концентрацією готували з вихідного відповідним розведенням у дистильованій воді.

Ціанінові барвники перед приготуванням розчинів очищували двократною перекристалізацією з метанолу. Чистоту барвників перевіряли хроматографічно. Вихідні $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ водні розчини барвників для спектрофотометрії готували по точній наважці солей препаратів. Барвники, що погано розчиняються у воді спочатку розчиняли в певній кількості етанолу, з послідовним доведенням до заданого об'єму водою.

Концентрацію хлорид-іонів створювали введенням розчинів солей LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, NH₄Cl, MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂, AlCl₃ (хч). Кислотність середовища регулювали за допомогою $10^{-3} - 10^{-2}$ моль/дм³ хлористоводневої кислоти. Екстрагенти використовували марки хч та чда. Світлопоглинання вимірювали на КФК-2, або спектрофотометрі СФ-46.

Дослідження проводили шляхом порівняння світлопоглинання екстрактів ІА хрому (VI) $A_{(роб)}$ і контрольних дослідів за відсутності хрому $A_{(контр)}$.

Результати та їх обговорення

В ході аналізу вивчено висолюючу дію хлоридів лужних, лужноземельних металів та AlCl₃.

Залежність світлопоглинання в системі Cr(VI) – LiCl – ДІЦ від концентрації MeCl

наведена на рис. 1.

Досліди показують, що із збільшенням концентрації висолювача світлопоглинання забарвлених екстрактів спочатку зростає, потім досягнувши максимуму на деякому проміжку залишається постійним. Вилучення в органічну фазу простої солі барвника, при малих концентраціях висолювача, проходить в незначній мірі, потім при досягненні концентрації висолювача більше 8 моль/дм³ починає зростати. З експериментальних даних видно, що найбільш ефективне вилучення іонних асоціатів (ІА) хрому (VI) з ДІЦ спостерігається в межах концентрації LiCl 8,8-10,0 моль/дм³.

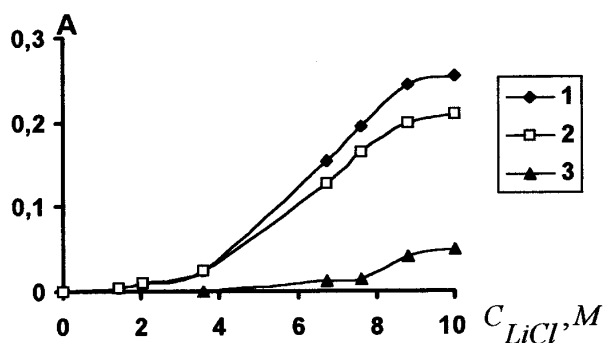


Рис. 1. Залежність світлопоглинання в системі Cr(VI)-LiCl-ДІЦ від концентрації LiCl $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ ДІЦ; $5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ Cr₂O₇²⁻; $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ HCl; $\lambda_{\text{эф}}=440$ нм; $l=1,0$ см; екстрагент – Амілацетат; 1 – ІА; 2 – ΔA ; 3 – контрольний дослід

В системі Cr(VI)-NaCl ДІК (рис.2)

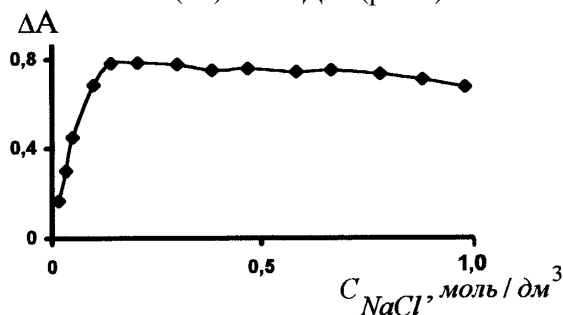


Рис. 2. Залежність світлопоглинання в системі Cr(VI)-NaCl-ДІК від концентрації висолювача $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ДІК; $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ Cr₂O₇²⁻;

$1 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³ H₂SO₄; $\lambda_{\text{эф}}=540$ нм;

$l=0,3$ см; екстрагент – Толуен.

при підвищенні концентрації висолювача спочатку спостерігається збільшення різниці

світлопоглинання ІА та простої солі барвника. Потім на проміжку концентрації висолювача 0,2-0,7 моль/дм³ різниця світлопоглинання ІА та простої солі барвника майже не змінюється. При подальшому збільшенні концентрації NaCl зростає екстракція простої солі барвника, тому ΔA зменшується.

Досліджено вплив висолювача в системі Cr(VI) – LiCl ДІДК (рис 3).

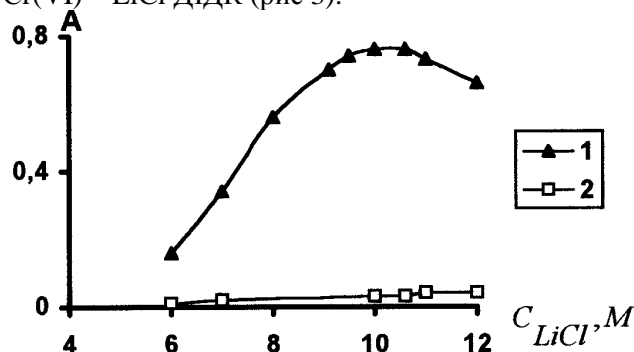


Рис. 3. Залежність світлопоглинання в системі Cr(VI)-LiCl-ДІДК від концентрації висолювача $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ДІДК; $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ Cr₂O₇²⁻; рН=6; $\lambda_{\text{эф}}=650$ нм; $l=1,0$; екстрагент – Амілацетат.

Встановлено, що при збільшенні концентрації LiCl посилюється вилучення ІА хром (VI) в органічну фазу. Потім досягнувши максимуму подальше збільшення концентрації висолювача сприяє зменшенню вилучення ІА в органічну фазу. Тобто найбільш ефективна екстракція ІА хрому (VI) з ДІДК спостерігається при 10-11 моль/дм³ LiCl.

Для системи Cr(VI) – MeCl – ДІДК вивчено також вплив інших висолювачів – хлоридів хлоридів лужних, лужноземельних металів та алюмінію. Встановлено, що висолююча дія хлоридів лужних металів зменшується в ряду: LiCl > NaCl > KCl > NH₄Cl > RbCl > CsCl. Хлоридів лужноземельних металів в ряду: MgCl₂ > CaCl₂ > SrCl₂ > BaCl₂. AlCl₃ не дає закономірного висолюючого ефекту.

ІА Cr(VI) з ДІТК не стійкі і тому детально не вивчалися.

Одним із важливіших факторів, що визначають рівновагу утворення забарвлених ІА є концентрація водневих іонів. Як приклад на рис.4 наведено залежність світлопоглинання в системі Cr(VI)-NaCl -

ДІК від концентрації H_2SO_4 .

Встановлено, що при збільшенні концентрації сульфатної (VI) кислоти спостерігається значне зростання екстракції ІА Cr(VI). Потім на проміжку концентрацій 0,05-0,5 моль/дм³ H_2SO_4 екстракція ІА залишається незмінною і при подальшому збільшенні концентрації кислоти, вилучення ІА в органічну фазу зменшується. Вилучення в органічну фазу ІА Cr(VI) з ДІЦ та ДІДК краще проходить із гідрогенхлоридних середовищ.

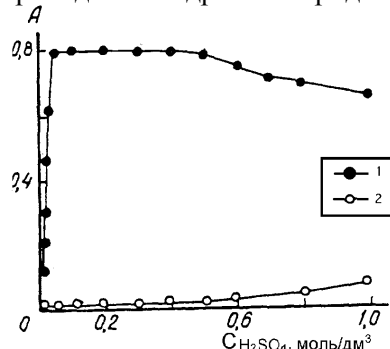


Рис.4. Залежність світлопоглинання ІА Cr(VI) з ДІК від концентрації H_2SO_4 .

Екстрагент- Толуен. 1-ІА, 2- контрольний дослід: $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ДІК; $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ $Cr_2O_7^{2-}$; 0,2 моль/дм³ NaCl $\lambda_{\text{эф}} = 540\text{nm}$; $l = 0,3$ см;

Для одержання деяких хіміко-аналітичних параметрів знімалися електронні спектри екстрактів ІА Cr(VI) з ціаніновим барвником на спектрофотометрі СФ-18. При цьому для ІА концентрація $Cr_2O_7^{2-}$ - іонів була постійною і становила $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Розраховані на основі одержаних даних молярні коефіцієнти поглинання, які становлять: $\epsilon_{450} = 5,2 \cdot 10^3$ (для ДІЦ, Амілацетат), $\epsilon_{560} = 2,2 \cdot 10^5$ (для ДІК, Толуен), та $\epsilon_{640} = 3,6 \cdot 10^5$ (для ДІДК, Амілацетат).

Висновки

Вивчено вплив висолювача на утворення та екстракцію ІА хрому (VI) з ціаніновими барвниками. В якості висолювача досліджувались хлориди лужних, лужноземельних металів та алюмінію. Серед вивчених, як висолювачі, хлоридів металів найефективнішими виявилися хлориди літію та натрію. Вилучення в органічну фазу краще проходить із середовищ хлористоводневої та сульфатної (VI) кислот.

Література

1. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома.- М.: Наука. 1979.- 221 с.
2. Chromium. Committee on Biologic Effect of Atmospheric pollutants. National Academy of Sciences. Washington, D.C. - 1974.- 157 p.
3. Балог Й.С., Киш П.П., Ищенко А.А., Мушкало И.Л., Андрух В.А. Спектрофотометрическое изучение кислотно-основных свойств катионных цианиновых красителей. // Журн. аналит. химии. 1990. т.45, №3. – С. 481-490.
4. Балог Й.С., Киш П.П., Багреев В.В. Влияние высаливателей на экстракцию ионных ассоциатов галогенидных комплексов металлов и основных красителей. Экстракция хлоридных комплексов индия трифенилметановыми красителями. // Журн. аналит. химии. 1989, т. 34. №7. С. 1213-1220.
5. Балог Й.С., Киш П.П., Багреев В.В. Влияние высаливателей на экстракцию ионных ассоциатов галогенидных комплексов металлов и основных красителей. Экстракция хлоридных комплексов железа цианиновыми красителями. // Журн. аналит. химии. 1989, т. 34. №10. С. 1750-1757
6. Мага І.М., Балог Й.С., Андрух В.А. Вплив висолювача на утворення та екстракцію ІА хрому (VI) з ціаніновими барвниками. // Вісник Ужгор. Ун-ту, Сер. хімія. 2002. Вип.7.- С.89-93.

INFLUENCE OF SALTING-OUT ON SOLVENT EXTRACTION OF ION PAIRS OF CHROMIUM(VI) WITH SYMMETRY CYANINE DYES

Maga I.M., Balogh J.S., Andrush V.A.

Effect of a salting-out electrolyte on ion pair extraction has been studied taking Chromium(VI) cyanine dyes ion pairs as example. The influence of acid concentration, state of and nature of dye cations, and foreign of the ion pair extraction of Chromium(VI) has been examined in the presence of a salting-out agent. An extraction-photometric method has been developed for determination of ion Chromium(VI).