

УДК 543.422:546.621

ВИЗНАЧЕННЯ ЗАГАЛЬНОГО ВМІСТУ АЛЮМІНІЮ В ПОВІТРІ

Сухарев С.М., Сухарева О.Ю

Ужгородський національний університет, 88000, м.Ужгород, вул. Підгірна, 46

Алюміній відноситься до поширених елементів (займає III місце за поширенням в Земній корі). Іони алюмінію є достатньо токсичні. Так, за даними [1,2], іони алюмінію пригнічують розвиток водних організмів, що може бути причиною зміни санітарного стану водойм. У відповідності з [3], іони алюмінію подавляють активність слизових та шлункових ферментів, що може бути причиною порушення обміну речовин. Тому, внаслідок токсичності сполук алюмінію, контроль його вмісту в природних об'єктах, в тому числі і повітрі, є актуальним. В повітрі сполуки алюмінію знаходяться у вигляді аерозолів (пил). Систематична дія сполук алюмінію на легені людини викликає їх алюміноз [4]. У відповідності з даними про токсичність сполук алюмінію, встановлено тимчасово допустиму його концентрацію (для Al_2O_3) в повітрі міст на рівні $0,04 \text{ мг/м}^3$ [5]. Окремо проводять нормування вмісту сполук алюмінію в повітрі робочої зони [4]. Для контролю вмісту алюмінію у повітрі використовують фотометричні методи [6], що базуються на реакції іонів алюмінію з алізарином або арсеназо I. Внаслідок малої вибірковості цих реакцій, методи мають ряд недоліків, що спонукає до розробки нових методик визначення алюмінію в повітрі.

В роботах [7-10] нами показано, що для фотометричного та екстракційно-фотометричного визначення алюмінію ефективними виявились іонні асоціати типу $[MeL_n]R^+$, де L – гідразон карбонової кислоти, а R^+ – катіон основного барвника. В оглядовій статті [8] показано, що ацилгідразони саліцилового альдегіду є ефективними реагентами на алюміній і значного впливу на їх ефективність надає природа кислотного залишку карбонової кислоти. В цій же роботі відмічено, що зростання акцепторності

кислотного залишку карбонової кислоти, полегшує таутомерію гідразонів, тому цікавим є дослідження, в якості ліганду, саліциліденгідразону трифтороцтової кислоти.

Метою даної роботи є дослідження процесів утворення та екстракції іонних асоціатів алюмінію з саліциліденгідразоном трифтороцтової кислоти (СГТФК) та основним барвником астрафлосином FF (АФ) та, на основі досліджених явищ, розробка методики екстракційно-фотометричного визначення алюмінію в повітрі.

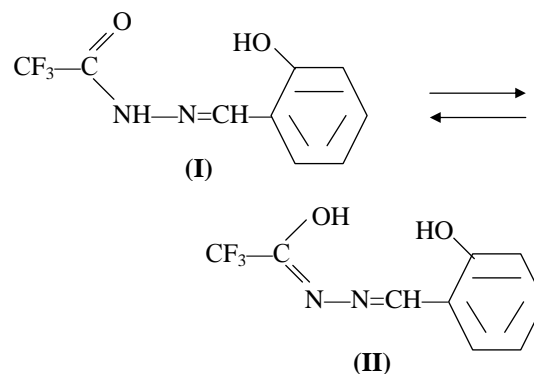
Експериментальна частина

Вихідний стандартний розчин алюмінію концентрацією $2,7 \text{ мг/см}^3$ готували шляхом розчинення точної наважки очищеного металічного алюмінію (марки В-4) в соляній кислоті (х.ч.). Робочі стандартні розчини алюмінію меншої концентрації готували відповідним розведенням вихідного бідистильованою водою.

В роботі використані $0,01 \text{ моль/дм}^3$ розчини саліциліденгідразону трифтороцтової кислоти (СГТФК) в диметилформаміді (ос.ч).

Реагент синтезований, очищений та ідентифікований в інституті органічної хімії НАН України (м. Київ).

Загальна формула СГТФК наведена нижче:



Для реагенту характерна “кетенольна” таутомерія. В залежності від кислотності середовища, СГТФК може виступати в ролі одно- (НL, I) та двохосновної (Н₂L, II) слабкої кислоти. Потенціометричним титруванням встановлена відповідна константа дисоціації $pK_{a1} = 7,1$, яку можна прийняти як константу таутомерії [8]. В порівнянні з даними роботи [8], для СГТФГ перехід з “кето-форми” в “енольну” форму значно полегшується.

В роботі використаний водний розчин комерційного основного барвника астрафлосину FF (АФ) концентрацією 0,001 моль/дм³. Використовувалась хлоридна сіль АФ.

Результати та їх обговорення

Дослідження проводилось в три основні етапи: 1) вивчення процесу комплексоутворення іонів алюмінію з СГТФК у водному середовищі; 2) дослідження умов утворення та екстракції іонних асоціатів (ІА) алюмінію з СГТФК та АФ; 3) розробка та апробація методики визначення алюмінію в повітрі робочої зони.

Вивчення комплексоутворення іонів алюмінію з СГТФК у водному розчині показало, що в присутності надлишку реагенту утворюється комплекси з мольним відношенням компонентів $Al^{3+}:СГТФК$ рівним 1:2. При $pH > 6$ максимум поглинання комплексу алюмінію з СГТФК ($\lambda = 370$ нм) відповідає максимуму поглинання розчину реагенту в “енольній” формі (Н₂L). Методом Комаря [11] визначена загальна константа утворення комплексу Al з СГТФК, яка складає $(4,2 \pm 0,3) \times 10^7$. Комплекс є малостійким.

На процеси комплексоутворення, в яких як ліганди виступають слабкі органічні кислоти, значного впливу надає кислотність середовища. Тому, для з'ясування характеру утворення ІА алюмінію з СГТФК та АФ, нами вивчено вплив кислотності середовища на оптичну густину толуенних екстрактів ІА алюмінію (рис. 1). Із рис. 1 видно, що оптимальними межами рН для вилучення ІА алюмінію з СГТФК та АФ є 6,8-10,0. Початок екстракції ІА алюмінію можна пояснити його утворенням внаслідок появи в розчині комплексу $[AlL_2]$, а спад оптичної густини

екстракту при $pH > 10$ – гідролізом цього комплексу. Слід відмітити, що незважаючи на значення константи таутомерії для СГТФК, оптимальні межі кислотності екстракції ІА алюмінію є близькими до значень інших саліциліденгідразонів карбонових кислот [8]. Така поведінка реагенту може бути пояснена тим, що лімітуючою стадією в процесі утворення комплексу $[AlL_2]$, в даному випадку, є дисоціація гідроксигрупи залишку саліцилового альдегіду, а не перехід гідразону в “енольну” форму, як це передбачалось раніше [12].

ΔA

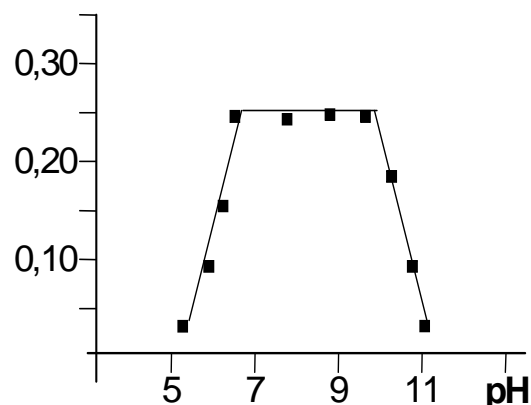


Рис.1. Вплив кислотності середовища на оптичну густину толуенних екстрактів ІА алюмінію з СГТФК та АФ:

$C_{Al} = 2 \times 10^{-5}$ моль/дм³; $C_{СГТФК} = 4 \times 10^{-4}$ моль/дм³;
 $C_{АФ} = 1 \times 10^{-4}$ моль/дм³; $l = 0,5$ см; КФК-3 ($\lambda = 560$ нм).

Для знаходження оптимальних умов утворення та екстракції ІА алюмінію з СГТФК та АФ вивчено вплив різних факторів на оптичну густину екстрактів ІА алюмінію та повноту його вилучення. Так, оптимальними умовами утворення та екстракції є 10-кратний надлишок ліганду по відношенню до молярної кількості алюмінію, 3-кратний надлишок АФ, 6-12 Об.% диметилформаміду (ДМФА), тривалість екстракції 1-5 хвилин.

Найбільш ефективними екстрагентами виявились бензен та його гомологи, але найбільш зручним є толуен. Дослідження впливу співвідношення об'ємів водної та органічної фаз на повноту вилучення

алюмінію у вигляді ІА показали, що концентрування алюмінію практично неможливе. Це зумовлено, очевидно, малою стійкістю як комплексу алюмінію з СГТФК, так і його ІА ($\beta_{IA}=(7,1\pm 0,5)\times 10^4$).

Максимум поглинання толуеного екстракту ІА алюмінію з СГТФК та АФ знаходиться при 560 нм. Градувальний графік прямолінійний до 2,7 мкг/см³ алюмінію. Молярний коефіцієнт світлопоглинання складає $4,3\times 10^4$.

Вибірковість процесів утворення та екстракції ІА алюмінію з СГТФК та АФ аналогічна іншим ІА алюмінію з гідрозонами цього класу [8]. Можна припустити, що склад і будова ІА алюмінію з СГТФК та АФ аналогічна іншим ІА алюмінію цього типу.

Як видно із наведених хіміко-аналітичних характеристик ІА алюмінію з СГТФК та АФ, вони значно поступаються хіміко-аналітичним характеристикам ІА алюмінію з іншими саліциліденгідрозонами карбонових кислот [8], але, в той же час, вони є задовільними. На основі проведених досліджень розроблена методика визначення загального вмісту алюмінію в повітрі.

Методика проведення аналізу. Два послідовно з'єднаних абсорбера, які містять по 10 см³ концентрованої нітратної кислоти за допомогою гумової трубки, під'єднують до входу аспірації повітря. Аспірацію повітря проводять протягом 30 хвилин, встановивши на ротаметрі аспірації витрату повітря 4 дм³/хв. Після відключення аспірації, вміст двох абсорберів кількісно переносять в термостійкий стакан, додають кілька краплин сульфатної кислоти і випарюють до мокрих солей. Після цього осад розчиняють при нагріванні в невеликій кількості дистильованої води, охолоджують та фільтрують в колбу на 25 см³. Об'єм до мітки доводять дистильованою водою.

2,0 см³ одержаного розчину переносять в ділільну лійку, додають 0,5 см³ розчину СГТФК в ДМФА, 0,5 см³ 0,1 М розчину Na₂S₂O₃, 0,5 см³ 0,1 М розчину 1,10-фенантроліну і перемішують. Через одну хвилину додають 0,5 см³ розчину АФ та 1,0 см³ 20%-ого розчину натрію оцтовокислого. Приливають 5,0 см³ толуену, екстрагують

протягом 1-2 хвилин і вимірюють оптичну густину екстракту при 560 нм ($l=0,5$ см) відносно розчину порівняння (одержується аналогічно пробі, але без аспірації повітря). Вміст алюмінію знаходять за градувальним графіком, який побудований в аналогічних умовах, або методом добавок.

Концентрацію алюмінію в повітрі (мг/м³) знаходять за формулою:

$$X = \frac{C \times V_A}{V_0 \times V_K},$$

де C – концентрація алюмінію знайдена за градувальним графіком, мкг/см³; V_A – об'єм аліквоти, см³; V_0 – об'єм відібраного повітря приведенного до нормальних умов, дм³; V_K – об'єм колби, см³.

Результати дослідження представлені в табл. 1.

Таблиця 1. Результати визначення вмісту алюмінію з повітрі м. Ужгорода ($P=0,95$; $n=6$).

Номер проби	Знайдено Al, мг/м ³		Знайдено Al за [6], мг/м ³	
	X	S _r	X	S _r
№ 1	0,008	0,034	0,009	0,041
№ 2	0,012	0,029	0,011	0,038
№ 3	0,009	0,033	0,008	0,042
№ 4	0,006	0,036	0,006	0,045

Примітка: проба № 1 відбиралась на пл. Фединця, проба № 2 – вул. Легоцього, проба № 3 – вул. Гагаріна, проба № 4 – вул. Оноківська.

Як видно із даних табл. 1, у всіх досліджених зразках не спостерігається перевищення концентрації алюмінію в повітрі над тимчасово допустимою. Розроблена методика є достатньо простою і дає надійні результати.

Висновки

Вивчено процеси утворення та екстракції іонних асоціатів алюмінію з саліциліденгідрозоном трифтороцтової кислоти та основним барвником астрафлосином. Розроблена методика визначення загального вмісту алюмінію в повітрі.

Література

1. Inorganic monomeric aluminum and pH as predictors of acidic water toxicity to brook trout (*Salvelinus fortinatis*) / B.R. Parkhurst, H.Z. Bergman, J. Fernander, et al. // *Can.J.Fish. and Aquat. Sci.*-1990.-47,N8.-P.1631-1640.
2. Effect of aluminum and pH on the growth of *Analytis nidulans* / L.H. Lee, B. Lustigman, I.-Yu Chu, Jou Huey-Ling // *Bull. Environ. Contam. and Toxicol.*-1991.-46,N5.-P.720-726.
3. Семенов А.Д. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. - Л.: Гидрометеиздат, 1977. - 541с.
4. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп / А.Л. Бандман и др.- Л.: Химия, 1988. - 512 с.
5. Ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. №2947-83 от 20.12.83.
6. Технические условия на методы определения вредных веществ в воздухе. Вып. 5.- М., 1968.-172с.
7. Патент 17348А України. МКИ G01N31/22. Спосіб екстракційно-фотометричного визначення алюмінію / С.Ю.Чундак, С.М. Сухарев, Я.І. Студеняк, І.І. Зимомря. - N 93006212; Заявлено 29.06.93.
8. Чундак С.Ю., Сухарев С.Н. Салицилиден-гидразоны карбоновых кислот как реагенты для экстракционно-фотометрического определения алюминия в виде ионных ассоциатов с цианиновыми красителями // *Журн. аналит. химии.* -1997.-52, №6.-С.609-614.
9. Сухарев С.Н., Чундак С.Ю. Фотометрическое определение алюминия в водах в виде его ионных ассоциатов в присутствии поверхностно-активных веществ//*Химия и технология воды.* - 1996. - 18, №3. - С.254-257.
10. Чундак С.Ю., Сухарев С.Н. Экстракционно-фотометрическое определение алюминия в водах // *Химия и технология воды.*-1995.-17, №5.-С.466-469.
11. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. - Л.: Химия, 1986.-432с.
12. Сухарев С.М. Аналітичне використання іонних асоціатів алюмінію з гідразонами та основними барвниками /Автореф.дисер...канд. хім.наук. - Дніпропетровськ, 1998.-16с.

THE DETERMINATION OF ALUMINUM IN AIR

S.N. Sukharev, O.Yu. Sukhareva

A process of formation and extraction ionic association of aluminum with salicylidenhydrazones trifluoroacetic acid and basic dye astraflorin has been studied. Procedure of determination of aluminum in air has developed.