



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 3896

(13) U

(51) 7 G01N33/20

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ХРОМУ (VI)

1

2

(21) 20040402865

(22) 20.04.2004

(24) 15.12.2004

(46) 15.12.2004, Бюл. № 12, 2004 р.

(72) Симонова Тамара Миколаївна, Денісова Лю-
бов Іванівна

(73) ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Спосіб визначення хрому (VI), що включає

його екстракцію з дифенілкарбазидом з подаль-
шим фотометричним визначенням в органічній
фазі, який **відрізняється** тим, що екстракцію здій-
снюють в присутності сульфату амонію при його
концентрації 2,7-3,0 моль/дм³, а як екстрагент ви-
користовують або етиловий, або ізопропіловий
спирти, або поліетиленгліколь, або ацетон при
співвідношенні водної і органічної фаз 2,0:1-3,0:1.

Корисна модель відноситься до аналітичної
хімії хрому (VI) та може бути використана для ек-
стракційно-фотометричного визначення хрому (VI)
у водах та інших об'єктах з метою виключення ток-
сичних реагентів та підвищення вибірковості.

Для прискореного вилучення та фотометрич-
ного визначення хрому (VI) застосовують його ек-
стракцію з дифенілкарбазидом, бутиловим, аміло-
вим, ізоаміловим, бензиловим спиртом,
циклогексаном [1-4]. Недоліком цих методів є ви-
користання токсичних органічних екстрагентів та
недостатня вибірковість в присутності макрокіл-
костей заліза (III).

Найбільш близьким за технічною сутністю і ре-
зультатом, який досягається, до запропонованого
є метод екстракційного вилучення хрому (VI), який
включає екстракцію його комплексу з дифенілкар-
базидом ізоаміловим спиртом з наступним фото-
метричним визначенням хрому (VI) в органічній
фазі. Великі кількості заліза (III) вилучають екстра-
кцією сумішшю метилізобутилкетону з амілацета-
том [4].

В основу корисної моделі поставлена задача
створення способу вилучення та визначення хро-
му (VI), в якому за рахунок виключення токсичного
органічного розчинника-ізоамілового спирту, по-
ліпшуються умови праці, спрощується процес та
підвищується вибірковість визначення хрому (VI).

Поставлена задача вирішується тим, що у
способі визначення хрому (VI), який включає його
екстракцію з дифенілкарбазидом з подальшим
фотометричним визначенням в екстракті, згідно з
корисною моделлю, екстракцію здійснюють в при-
сутності сульфату амонію при його концентрації
2,7-3,0 моль/дм³, а як екстрагент використовують

або етиловий, або ізопропіловий спирт, або аце-
тон, або поліетиленгліколь при співвідношенні
водної і органічної фаз 2,0:1-3,0:1 з наступним фо-
тотометричним визначенням хрому (VI) в органічній
фазі.

Комплекс хрому (VI) екстрагується цими екст-
рагентами на 99-100%. Додатково вміст хрому в
екстракті визначали атомно-абсорбційним мето-
дом. З даних табл. 1 видно, що при використанні
запропонованих екстрагентів досягається однако-
ва чутливість при екстракційно-фотометричному
визначенні хрому (VI).

Приклад 1. В ділительну воронку місткістю 250
см³ вміщують розчин, який містить 5 мкг хрому
(VI), 0,25 см³ розчину концентрованої фосфорної
кислоти, 5 см³ 0,2%-ного розчину дифенілкарба-
зиду в етиловому спирті та перемішують. Витри-
мавши розчин 10 хвилин, додають різні кількості
розчину сульфату амонію та доводять об'єм дис-
тильованою водою до 27 см³. Екстрагують на про-
тязі 1 хвилини. Результати досліджень залежності
фаз від характеру розділення концентрації суль-
фату амонію в водній фазі подані в табл.2. Швидко
та чітко розділення фаз спостерігається при кон-
центрації сульфату амонію 2,7-3,0 моль/дм³. Вер-
хня концентраційна межа обумовлена розчинністю
сульфату амонію у воді. При концентрації сульфа-
ту амонію менш 2,7 моль/дм³ розділення фаз не
спостерігається. Результати досліджень по вибору
оптимальних умов розшаровування водної та ор-
ганічної фаз у залежності від їх об'ємного співвід-
ношення подані в табл. 3. Видно, що оптимальним
є співвідношення 2,0:1-3,0:1, при якому об'єм ор-
ганічної фази відповідає об'ємові етилового спир-
ту, який вводиться. При співвідношенні фаз менше

(13) U

(11) 3896

(19) UA

2,0:1 розділення фаз не спостерігається. При співвідношенні фаз більш 3,0:1, спостерігається добре розділення фаз, але об'єм органічної фази менше об'єму спирту, який вводиться.

Встановлено, що для досягнення екстракційної рівноваги потрібно 1 хвилина (табл. 4).

Приклад 2. Подібно до прикладу 1 для ізопропілового спирту або поліетиленгліколю, або ацетону результати досліджень залежності розділення фаз від концентрації сульфату амонію в водній фазі та по вибору оптимальних умов розшарування водної та органічної фаз у залежності від їх об'ємного співвідношення мають такі ж значення.

Приклад 3. До стандартного розчину хрому (VI) додають змінні кількості розчину дифенілкарбазида.

В ділительну воронку місткістю 250 см³ вміщують аналізований розчин, який містить 5 мкг хрому (VI), потім додають 0,25 см³ фосфорної кислоти, перемішують і додають різні кількості розчини дифенілкарбазида в етиловому спирті, перемішують і залишають на 10 хвилин. Після цього додають 10 см³ 3,0 моль/дм³ розчину сульфату амонію і екстрагують на протязі 1 хвилини. Після розділення фаз нижній водний шар відділяють, органічну фазу переводять у мірну колбу місткістю 10 см³. Водну фазу промивають 2 см³ етилового спирту, який приєднують до екстракту у мірній колбі, додають 1-2 краплі розчину фосфорної кислоти і доводять до позначки етиловим спиртом. Вимірюють оптичну густину розчину при $\lambda=540$ нм.

Залежність оптичної густини екстракту хрому (VI) від концентрації дифенілкарбазида у водній фазі подана в табл.5. Максимальне поглинання комплексу хрому (VI) спостерігається при концентрації дифенілкарбазида 0,1-0,2%.

Для утворення комплексу хрому (VI) з дифенілкарбазидом підтримують значення pH = 1 [2]. Після утворення комплексу хрому (VI) концентра-

цію сірчаної кислоти можна змінювати в межах від 0,1 до 2,0 моль/дм³ для водної фази, при цьому спостерігається повне вилучення комплексу хрому (VI) з дифенілкарбазидом водорозчинними екстрагентами. Зменшення оптичної густини екстракту хрому (VI) спостерігається при pH=4-6.

Результати проведених досліджень покладено в основу розробки екстракційно-фотометричного визначення хрому (VI) у водах з дифенілкарбазидом з водорозчинними екстрагентами.

Приклад 4. В ділительну воронку місткістю 250 см³ вміщують 100 см³ аналізованої води, що містить 0,002-0,05 мг/дм³ хрому, додають 2,5 см³ фосфорної кислоти і 20 см³ 1% розчину дифенілкарбазида в ацетоні. Залишають на 10 хвилин, потім додають сульфат амонію в кількості, яка необхідна для розшарування водної та органічної фаз. Після цього проводять екстракцію 1 хвилину. Потім органічну фазу вміщують в мірну колбу місткістю 25 см³. Далі роблять все, як в прикладі 3.

У вивчених умовах вплив заліза (III) усувають фосфорною кислотою. Залізо (III) не заважає визначенню хрому (VI) при співвідношенні 1:200000, а мідь (II) при співвідношенні 1:1000.

Правильність розробленої методики аналізу оцінена методом "введено-знайдено" на питній воді (табл. 6)

Приклад 5. Подібно до прикладу 4, тільки в якості екстрагенту використовують або поліетиленгліколь, або етиловий спирт. Результати досліджень мають такі ж значення.

Таким чином, запропонований спосіб дозволяє виключити застосування токсичного екстрагенту, при цьому підвищується вибірковість визначення хрому (VI) в присутності макрокількостей заліза (III), покращуються умови праці за рахунок використання екстрагентів з низькою в'язкістю.

Таблиця 1

Екстракція хрому (VI) водорозчинними екстрагентами концентрація Cr(VI)=5,7·10⁻⁶ моль/дм³

Екстрагент	Етиловий спирт	Ізопропіловий спирт	Ацетон	Поліетиленгліколь
Оптична густина екстракту А	0,569	0,568	0,571	0,557

Таблиця 2

Вплив концентрації сульфату амонію в водній фазі на розділення фаз

Концентрація (NH ₄) ₂ SO ₄ , моль/дм ³	1,0	1,5	2,0	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0
Розділення фаз	Розділення немає	Розділення немає	Розділення немає	Розділення немає	Розділення немає	Розділення добре	Розділення добре	Розділення добре	Розділення добре

Таблиця 3

Вплив об'ємного співвідношення водної і органічної фаз на їх розділення

$V_{\text{водн.}}:V_{\text{орг.}}$	1,0:1	1,5:1	2,0:1	2,3:1	2,45:1	3,0:1	4,0:1	5,0:1
Розділення фаз	Розділення немає	Розділення добре. Об'єм органічної фази менший ніж об'єм екстрагенту, який вводиться	Розділення добре. Об'єм органічної фази відповідає об'єму екстрагенту, який вводиться	Розділення добре. Об'єм органічної фази відповідає об'єму екстрагенту, який вводиться	Розділення добре. Об'єм органічної фази відповідає об'єму екстрагенту, який вводиться	Розділення добре. Об'єм органічної фази відповідає об'єму екстрагенту, який вводиться	Розділення добре. Об'єм органічної фази менший ніж об'єм екстрагенту, який вводиться	Розділення добре. Об'єм органічної фази менший від об'єму екстрагенту, який вводиться

Таблиця 4

Залежність оптичної густини розчину екстракту хрому від часу екстракції

концентрація $\text{Cr(VI)}=5,7 \cdot 10^{-6}$ моль/дм ³				
Час, хв.	0,5	1,0	3,0	5,0
Оптична густина екстракту А	0,568	0,570	0,565	0,530

Таблиця 5

Залежність оптичної густини екстракту від концентрації дифенілкарбазиду в водній фазі

Концентрація дифенілкарбазиду, %	0,0004	0,004	0,02	0,1	0,2
Оптична густина А	0,043	0,200	0,383	0,560	0,568

Таблиця 6

Правильність екстракційно-фотометричного визначення хрому (VI) у воді методом "введено-знайдено" $R=0,95$, $n = 7$

Введено, мг/дм ³	Знайдено ($\bar{C} \pm \delta$), мг/дм ³	Sr
0,005	$0,005 \pm 0,0002$	0,04
0,020	$0,019 \pm 0,001$	0,06

Джерела інформації, які було використано при складанні заявки:

1. Лавружина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. - М.: Наука. 1979. - С.219.
2. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. - М.: Мир. 1971. - С.452-453.
3. Lichtenstein Ivan E., Fllen Thomal. The nature of chromium (VI)- 1,5 diphenylcarbohydrazine

reaction. I Extraction studies. // J. Amer. Chem. Soc. - 1959. - №5, p. 1040-1042.

4. Каммори Охико, Оно Акихиро Спектрофотометрическое определение микроколичеств хрома в чистом железе// Бунсэки кагаку, Japan Analyst. - 1965. - Т. 14. - №12. - С. 1137-1140. РЖХим, 24Г149, 1966 (прототип).