Методы и объекты химического анализа, 2009, т. 4, № 1, С. 38–42.

Визначення мікрокількостей хромату у водах хемілюмінесцентним методом

О. В. Зуй

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, бульвар Вернадського 42, 03680 Київ, Україна; e-mail: zuy@iatp.org.ua

Надійшла: 20 січня 2009 / Прийнята до друку: 18 лютого 2009

Розроблено методику непрямого визначення хромату у водах, основану на окисненні йодиду біхроматом, газовій екстракції утвореного йоду та хемілюмінесцентному детектуванні люмінолом у потоці газу-носія. Для відокремлення від заважаючих компонентів використано попереднє співосадження хромату барію з карбонатом барію. Межа виявлення хромату 7 мкг/л. Час аналізу – 20 хв. Методика використана для аналізу водопровідної води та стічних вод гальванічного виробництва.

***Zui O.V. Determination of chromate traces in water by chemiluminescence** – Procedure of indirect chromate determination in waters has been developed based on iodide oxidation by dichromate, gas extraction of iodine formed and chemiluminescence detection of luminol in carrier gas flow. Preliminary coprecipitation of barium chromate with barium carbonate was used for separation from interfering components.The limit of detection for chromate is 7 μg/L. Duration of analysis is 20 min. Procedure was applied for analysis of tap water and sewage water of electroplating industry.*

Ключові слова: *хемілюмінесценція, реакційна газова екстракція, хромат*
Keywords: *chemiluminescence, reactive gas extraction, chromate*

Сполуки хрому зустрічаються в стічних водах важкої та легкої промисловості, в шахтних водах, в стічних водах процесів гальванічного покриття, красильних цехів текстильних підприємств, звідки хром може потрапляти і до питних вод. Хром – необхідний елемент для життєдіяльності людини, бере участь у вуглеводневому обміні як фактор інсуліну. Потреба в ньому для людини складає 20–500 мкг на добу [1, 2]. З іншого боку, при вживанні >200 мг у день хром є токсичним. При цьому шестивалентний хром більш токсичний, ніж тривалентний. Гранично допустима концентрація хромату у воді об'єктів господарсько-питного та культурно-побутового водокористування становить 0,05 мг/л, а Cr^{3+} – 0,5 мг/л [3]. У зв'язку з цим необхідні високочутливі і в той же час точні та експресні методи визначення різних форм хрому.

Описані спектрофотометричні, електрохімічні, кінетичні, фізичні (емісійна спектроскопія, атомно-абсорбційна спектроскопія (ААС), атомно-флуоресцентна полум'яна спектроскопія, рентгенофлуоресцентний, мас-спектральний, радіоактиваційний та ін.) методи аналізу [4,5]. Із спектрофотометричних методів найбільш поширене використання знайшли реакції окиснення біхроматом трифенілметанових барвників (діамантового зеленого, кристалічного фіолетового). Межа виявлення (МВ) ~3 мкг/л, час аналізу – 10 хв [6]. Метод не селективний – заважають інші окисники.

За реакцією CrO_4^{2-} з дифенілкарбазидом МВ 20 мкг/л [7], а по [4] МВ 10 мкг/л, час аналізу – 45 хв, заважають Mo (VI), Hg (II), Mn (IV), V (V), інші окисники. При використанні реакції окиснення тропеоліну 00 пероксидом водню, яка каталізується сполуками Cr (VI), МВ 100 мкг/л, час аналізу – 20 хв [8]. Приділяється увага розробці індикаторних трубок для визначення хрому (VI) в природних водах [9]. Названі методики не селективні, тривалі у виконанні, а деякі з них недостатньо чутливі. Висока чутливість досягається використанням фізичних методів з попереднім концентруванням. Так, Cr (VI) визначають методом ААС після використання реакції Cr (VI) з фенілфлуороном з утворенням аніонного хелата, який з катіонним ПАР утворює іонний асоціат, розчинний в метилцелозольві. МВ 0,06 мкг/л з урахуванням 20-кратного концентрування [10].

Відомим є низькотемпературний люмінесцентний метод [11, 12]. Екстракт роданідного комплексу Cr (III) з трибутилфосфатом при температурі рідкого азоту характеризується інтенсивною люмінесценцією. МВ Cr(III) становить 0,0001 мг/л. Однак для виконання аналізу необхідна спеціальна установка для роботи з рідким азотом.

Необхідно відмітити, що спектрофотометричні

© О. В. Зуй

методи часто потребують використання токсичних органічних розчинників, тривалі у виконанні, у ряді випадків недостатньо чутливі, а фізичні методи досягають високої чутливості, проте вони потребують використання надзвичайно високовартісної апаратури.

Одним із високочутливих, експресних, простих і доступних методів аналізу є хемілюмінесцентний (ХЛ) метод. Відоме ХЛ визначення хрому (III), що базується на каталізі хромом (III) ХЛ реакції люмінолу або його похідних з пероксидом водню у лужному середовищі [13–17]. Визначення загального хрому при цьому грунтується на попередньому відновленні хрому (VI)до хрому (III) пероксидом водню у кислому середовищі і ХЛ визначенні загального хрому у вигляді хрому (III). Хром (VI) визначають за різницею між вмістом загального хрому і хрому (III). В роботі [18] поєднано капілярно-електрофоретичне розділення хрому (VI) і хрому (III) з ХЛ детектуванням хрому (III), а також хрому (VI) після його відновлення до хрому (III). Досягнуто дуже низької межі виявлення хрому (III) – менше $1\cdot10^{-9}$ М [13–17] та $6\cdot10^{-13}$ М [18]. Слід відзначити, що для аналізу стічних вод гальванічного виробництва, в яких зазвичай концентрація хрому (VI) переважає концентрацію хрому (III) на 2–3 порядки, визначення хрому (VI) за різницею між концентрацією загального хрому і хрому (III) є утрудненим. Застосування іонної хроматографії [19, 20] для розділення різних форм хрому у поєднанні з ХЛ детектуванням хрому (III) on-line також утруднене, тому що детектування хрому (VI) теж базується на його попередньому відновленні.

Відомий єдиний ХЛ метод безпосереднього визначення хромату у водних розчинах [21], що базується на реєстрації хемілюмінесценції в системі Cr(VI) – $Fe(CN)_6^{4-}$ – люмінол, проте визначення не є селективним.

У водопровідних питних водах, які в процесі водопідготовки підлягають очищенню шляхом хлорування, озонування, може бути присутнім лише Cr(VI).

Завданням цієї роботи було дослідження та розробка високочутливого, селективного та дешевого хемілюмінесцентного методу визначення мікроконцентрацій хрому (VI) у водах різного походження із застосуванням газової екстракції летких дериватів та їх ХЛ детектування.

Експериментальна частина

Реагенти

1 М розчин КОН отримували розведенням КОН ос. ч. 45%-го водою. Розчин хромату калію готували розчиненням наважки K_2CrO_4 ч.д.а. водою. Розчини KI, $KClO_3$, $KBrO_3$, KIO_3 х.ч. та $KMnO_4$, $BaCl_2\cdot2H_2O$, Na_2CO_3 готували розчиненням відповідних наважок у воді. Розчин люмінолу $2\cdot10^{-3}$ М готували розчиненням наважки 0,0088 г люмінолу фірми "Aldrich" у 5 мл води з додаванням 0,11 мл 1 М КОН і розводили до 25 мл водою. Використовували дистильовану воду, одержану в скляному дистиляторі.

Прилади

В роботі використовували іономір універсальний ЭВ-74, хемілюмінесцентний фотометр виробництва СКТБ ІКХХВ НАНУ, самописець КСП-4, пристрій для газової екстракції по [22, 23], центрифугу для розчинів об'ємом до 50 мл марки ОПн – 8 УХЛ 42 (до 8000 об/хв).

Методика експерименту

Проведено попередні досліди з метою виявлення можливості прямого хемілюмінесцентного визначення хрому при зливанні розчину $K_2Cr_2O_7$ з люмінолом і вимірюванні при цьому максимального світіння I_{max}. Виявлено, що $Cr_2O_7^{2-}$ не викликає хемілюмінесценцію люмінолу. Тому далі використано непрямий метод. Проведено реакцію Cr (VI) з KI в кислому середовищі:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\ I^- + 14\ H^+ = 2Cr^{3+} + 3\ I_2 + 7\ H_2O \quad (1)$$

Йод, як відомо, миттєво реагує з люмінолом з виділенням світла, на цьому базується методика хемілюмінесцентного визначення мікрокількостей йоду [22, 23].

Важливо відмітити, що реакція утворення йоду (1) відбувається в сильно кислому середовищі, а реакція детектування йоду люмінолом – лише в лужному середовищі. В такому разі цілком доцільно використати метод реакційної газової екстракції йоду з ХЛ детектуванням. Для газової екстракції звичайно використовують інертні гази – азот, гелій чи неон або аргон. Наші досліди показали, що для газової екстракції йоду достатньо використовувати замість інертних газів очищене повітря. Для очищення газуносія його потік пропускають послідовно через твердий сорбент – активоване вугілля, розчин $K_2Cr_2O_7$ для очистки від відновників та розчин лугу – для поглинання двоокису вуглецю, який далі може зменшувати pH детектуючого розчину люмінолу. Назві процесу утворення та вилучення йоду з реакційної суміші найбільш відповідає вираз "реакційна газова екстракція". Цей термін є загальноприйнятим,

особливо в хроматографії з використанням різних методів детектування (електрохімічних та ін.) [24].

Встановлено, що процес окиснення йодиду дихроматом у хлористоводневому середовищі та хемілюмінесцентна реакція йоду з люмінолом проходять швидко. Це дозволяє об'єднати їх в одній проточній системі [22, 23], яка складається з реакційної пробірки та хемілюмінесцентного детектора. Останній являє собою хемілюмінесцентний фотометр, в кюветне відділення якого поміщена скляна кювета з лужним розчином люмінолу. З'єднуючі трубки установки скляні і для світлозахисту зафарбовані ззовні чорною фарбою. Повітря нагнітали мікрокомпресором АЕН-3 або АЕН-4. В реакційну пробірку (мікрореактор) вміщували розчин, який підлягає аналізу, хлористоводневу кислоту та KI, перемішували та проводили барботування газом-носієм, який вилучав йод з розчину та переносив його в кювету хемілюмінесцентного фотометра, де відбувалася взаємодія I_2 з лужним розчином люмінолу. Світіння, яке виникало при цьому, вимірювали ХЛ фотометром та реєстрували самописцем КСП-4.

Умови хемілюмінесцентного детектування. В кюветі ХЛ фотометра проводили варіювання різних концентрацій KOH та люмінолу (H_2L) при незмінних концентраціях $K_2Cr_2O_7$, HCl та KI в реакційній пробірці. Вияснено, що оптимальною концентрацією люмінолу є $(2–5)\cdot10^{-4}$ М, а оптимальним pH є 12,0–12,5. В подальших дослідах використовували детектуючим розчином $4\cdot10^{-4}$ М розчин люмінолу в $3{,}2\cdot10^{-2}$ М KOH.

Оптимальні умови реакції утворення йоду та його газової екстракції. Утворення йоду за реакцією (1) залежить від концентрації кислоти. Використана хлористоводнева кислота, із збільшенням кислотності розчину реакція зсувається в правий бік. Однак при високій кислотності різко зростає величина контрольного досліду – окиснення йодиду при відсутності дихромату за рахунок окиснення киснем повітря. Встановлено, що оптимальною кислотністю є 0,8 М. Визначена оптимальна концентрація йодиду калію в мікрореакторі. Досліди проводились при постійній концентрації CrO_4^{2-} та HCl в мікрореакторі при різних концентраціях KI при оптимальних концентраційних умовах люмінолу та лугу в детекторі. Результати наведено на рис. 1. Видно, що оптимальна концентрація KI в мікрореакторі – 28 мг/л. При подальшому збільшенні концентрації KI сума світла знижується у зв'язку з утворенням I_3^-, який не піддається газовій екстракції.

Вивчена також залежність ХЛ сигналу від проміжку часу від змішування реагентів в мікрореакторі до початку барботування газу. Результати наведено на рис. 2. Видно, що із збільшенням часу витримки

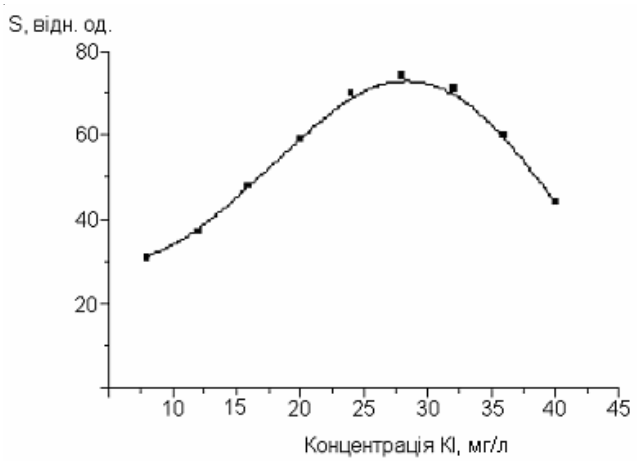

Рис. 1. Залежність суми світіння S від концентрації KI в мікрореакторі. $[CrO_4^{2-}]$ = 0,019 мг/л; [HCl] = 0,80 М

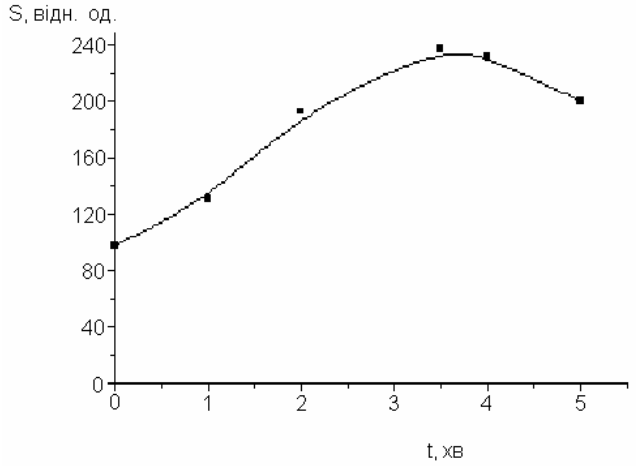

Рис. 2. Залежність суми світіння від часу витримки реакційної суміші до початку барботування газу-носія в оптимальних концентраційних умовах.

реакційної суміші в мікрореакторі сума світла спочатку зростає, а далі зменшується. Це можна пояснити тим, що йод, який накопичується в мікрореакторі до початку барботування газу-носія, частково вступає в побічні реакції (утворення IO^-, IO_3^-), і ця його частина не підлягає газовій екстракції. Таким чином, кількість йоду, що екстрагується газом, зменшується. Оптимальний час витримки реакційної суміші в мікрореакторі – 3,5 хв.

Форма ХЛ сигналу залежить також від швидкості потоку газу-носія. Зменшення швидкості призводить до зменшення інтенсивності світіння і збільшення його тривалості, а збільшення – до розбризкування розчину люмінолу. Оптимальна швидкість потоку газу становить 3±0,2 л/хв, і в дослідах вона не повинна змінюватися.

В оптимальних умовах визначення CrO_4^{2-}, наведених вище, побудовано градуювальний графік для визначення хромату на фоні дистильованої води. В детектор вміщували 0,5 мл $2 \cdot 10^{-3}$ М люмінолу, 1,8 мл бідистиляту і 0,15 мл КОН (1 М). В мікрореактор вміщували 1 мл 6 М HCl, 0,2 мл 1 г/л KI та – по черзі – розчини хромату: розчин концентрації 1 мг/л – 0; 1,43; 4,3 мл, та розчин хромату концентрації 10 мг/л – 1,00; 1,43 мл, далі приливали воду до загального об'єму 7,2 мл. Розчин KI приливали останнім, перемішували, витримували 3,5 хв і барботували газ-носій (очищене повітря) при фіксації світіння самописцем. Спостерігається прямолінійна залежність між сумою виділеного світла (S) і концентрацією хрому в інтервалі 1,0–15 мкг/л CrO_4^{2-}, що описується рівнянням $y = 17{,}8\,x + 6$, де y – сума виділеного світла у відносних одиницях, x – концентрація хромату в мкг/л. Межа виявлення хромату за 3s- критерієм становить 0,5 мкг/л на фоні дистильованої води.

Вплив основних компонентів вод на визначення хромату

Як було зазначено вище, водопровідна вода одержується обробкою природної води шляхом хлорування, озонування, що обумовлює присутність в ній хрому лише у формі Cr (VI). Нами перевірена можливість аналізу водопровідної води м. Києва на вміст в ній хромату.

Досліди показали, що водопровідна вода, навіть відстояна на повітрі протягом тижня, яка не містить вільного хлору, викликає яскраве світіння люмінолу при газовій екстракції в умовах надміру KI в кислому середовищі в мікрореакторі. Очевидно, у воді, яка аналізується, знаходяться залишкові кількості окисників (хлорат, інші галогенати, хлораміни), які можуть утворюватися в процесі обробки води окисниками при очищенні та знезараженні води. Перевірено на модельних розчинах вплив ряду окисників на світіння люмінолу. Виявлено, що хлорат, бромат, йодат, перманганат, хлорамін Б заважають визначенню хромату у еквімолярних з ним кількостях. У зв'язку з цим необхідно відокремлювати хромат від інших окисників матриці води.

Можливе відокремлення $Cr_2O_7^{2-}$ від матриці та одночасне концентрування шляхом використання сорбції аналіту сорбентами різної природи, модифікованими КПАР, наприклад, четвертинними амонійними солями. Однак вказаний метод не селективний.

Для відокремлення хромату нами використано співосадження хромату барію (добуток розчинності $1{,}2 \cdot 10^{-10}$) з карбонатом барію (добуток розчинності $4 \cdot 10^{-10}$) додаванням до розчину надміру $BaCl_2$ та Na_2CO_3 з подальшим центрифугуванням осаду, декантацією, розчиненням осаду в хлористоводневій кислоті, додаванням розчину KI та визначенням CrO_4^{2-} у вигляді аналітичної форми – йоду. Для цього використана реакційна газова екстракція з ХЛ детектуванням. У природній, отже, і у водопровідній воді, присутні мікродомішки сульфатів. Однак при значному надмірі карбонат- та барій-іонів у водному розчині основним осадом є $BaCO_3$, співосадженим – $BaCrO_4$, частково може бути присутній $BaSO_4$. У розчині карбонат-іони присутні у великому надмірі порівняно з концентрацією сульфат-іонів. Тому незначною кількістю сульфату барію можна нехтувати.

Побудова градуювального графіка. Визначення хромату у водопровідній воді.

Для побудови градуювального графіка в детектор (кювету ХЛ фотометра) вносять 2,0 мл $4 \cdot 10^{-4}$ М розчину люмінолу в $3{,}2 \cdot 10^{-2}$ М КОН.

До 10 мл води, яка підлягає аналізу (pH 7–9), додають по черзі 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 мл CrO_4^{2-} (1 мг/л), розводять водою до 15 мл, приливають 0,2 мл розчину Na_2CO_3 (0,1 М) та 1,0 мл $BaCl_2$ (1 М), перемішують і дають стояти 5 хв. Далі суспензію центрифугують, декантують, до осаду додають 1 мл HCl (6 М), осад розчиняють, додають 6 мл дистильованої води, перемішують і переносять в мікрореактор. До кожного розчину в мікрореакторі об'ємом 8 мл додають по 0,2 мл розчину KI (1 г/л), перемішують, витримують 3,5 хв і проводять барботування очищеним повітрям протягом 2 хв, реєструючи при цьому світіння, кінетику якого записують самописцем. Градуювальний графік на хромат лінійний в інтервалі концентрацій 10–700 мкг/л і описується рівнянням $y = 3{,}67\,x + 8$, де y – сума виділеного світла у відносних одиницях, x – концентрація хромату в мкг/л. Межа виявлення хромату 7 мкг/л. Хромат у воді визначають методом стандартних добавок.

Результати аналізу водопровідної води та стічних вод гальванічного виробництва наведено в таблиці. З таблиці видно, що у водопровідній воді, яка підлягала аналізу, вміст хромату менший, ніж 7 мкг/л. Вміст Cr^{3+} в стічній воді 1, визначений за методикою [15], становив 23±2 мкг/л, а в стічній воді 2 – 10±2 мкг/л.

Розроблена методика визначення хромату характеризується високою чутливістю та селективністю. Заважаючий вплив сторонніх окисників та відновників усувається попереднім селективним співосадженням аналіту.

Гранично допустима концентрація хромату у воді господарсько-питного водокористування, як сказано

Таблиця. Результати визначення хромату у водах (n=5, P=0,95)

Вода	Введено хромату, мкг/л	Знайдено хромату, мкг/л			
		Запропонованим ХЛ методом	S_r	Фотометричним методом [4, с. 153]	S_r
Водопровідна	0	<7	–	<10	–
–“–	10	8±2	0,16	<10	–
–“–	20	19±2	0,08	21±2	0,09
–“–	50	52±2	0,03	51±3	0,04
–“–	100	103±2	0,02	99±5	0,03
Стічна 1	0	400±9	0,01	406±12	0,02
Стічна 2	0	164±3	0,02	161±4	0,02

вище, становить 50 мкг/л [3], тому розроблена методика дозволяє ефективно контролювати питну та стічну воду на вміст хромату на рівні і нижче граничнодопустимої концентрації.

Література

1. *Методы* анализа пищевых продуктов. (Проблемы аналитической химии. Т.VIII). Под ред. Клячко Ю.А., Беленького С.М. – М.: Наука, 1988. – С. 70.
2. *Микроэлементы* в питании человека. – Женева: ВОЗ, 1975. – 74 с.
3. *СанПиН № 4630-68.* Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. – М.: Минздрав СССР, 1988. – 58 с.
4. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 447 с.
5. *Лаврухина А.К., Юкина Л.В.* Аналитическая химия хрома. Серия “Аналитическая химия элементов“. – М.: Наука, 1979. – 219 с.
6. *Раманаускас Э.И., Буникене Л.В., Сапрагонене М.С., Шулюнена А.К., Жиленайс М.В.* Трифенилметановые красители как аналитические реагенты для спектрофотометрического определения микроколичеств некоторых ионов // Журн. аналит. химии. – 1969. – 24, № 2. – С. 244–246.
7. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 324 с.
8. *Яцимирский К.Б.* Кинетические методы анализа. – М.: Госхимиздат, 1963. – 190 с.
9. *Чеботарев А.Н., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М.* Математическое моделирование при разработке индикаторных трубок для определения хрома (VI) // Журн. аналит. химии. – 2008. – 63, № 2. – С. 137–142.
10. *Gao Piying, Feng Ruolan, Zhang Huaizhu, Li Zhiqiang.* Determination of trace chromium in water by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry after preconcentration on a soluble membrane filter // Anal. Lett. – 1998. – 31, № 6. – P. 1095–1106.
11. *Соловьев Е.А., Божевольнов Е.А.* Низкотемпературный люминесцентный метод определения неорганических микропримесей // Журн. аналит. химии. – 1972. – 27, № 9. – С. 1817–1827.
12. *Соловьев Е.А., Божевольнов Е.А., Сухановская А.И., Тихонов Г.П., Голубев Ю.В.* Низкотемпературный люминесцентный метод определения хрома // Журн. аналит. химии. – 1970. – 25, № 7. – С. 1342–1347.
13. *Seitz W.R., Suydam W.W., Hercules D.M.* Determination of trace amounts of chromium (III) using chemiluminescence analysis // Anal. Chem. – 1972. – 44, № 6. – P. 957–963.
14. *Bowling J.L., Dean J.A., Goldstein G., Dale J.M.* Rapid determination of chromium in natural waters by chemiluminescence with a centrifugal fast analyzer // Anal. Chim. Acta. – 1975. – 76, № 1. – P. 47–55.
15. *Hoyt S.D., Ingle J.D.* A chemiluminescence photometer for trace chromium (III) determinations // Anal. Chim. Acta. – 1976. – 87, № 1. – P. 163–175.
16. *Дубовенко Л.И., Запорожец О.А., Пятницкий И.В.* Хемилюминесцентное определение хрома в рассолах и сточных водах // Химия и технология воды. – 1986. – 8, № 5. – С. 50–52.
17. *Escobar R., Lin Q., Guiraum A., de la Rosa F.F.* Determination of trivalent and hexavalent chromium in waste water by flow injection chemiluminescence analysis // Int. J. Environ. Anal. Chem. – 1995. – 61, № 3. – P. 169–175.
18. *Yang W.-P., Zhang Z.-J., Deng W.* Simultaneous, sensitive and selective on-line chemiluminescence determination of Cr (III) and Cr (VI) by capillary electrophoresis // Anal. Chim. Acta. – 2003. – 485, № 2. – P. 169–177.
19. *Beere H.G., Jones P.* Investigation of chromium (III) and chromium (VI) speciation in water by ion chromatography with chemiluminescence detection // Anal. Chim. Acta. – 1994. – 293, № 3. – P. 237–243.
20. *Gammelgaard B., Liao Y.P., Jøns O.* Improvement on simultaneous determination of chromium species in aqueous solution by ion chromatography and chemiluminescence detection // Anal. Chim. Acta. – 1997. – 354. – P. 107–113.
21. *Lu J.R., Zhang X.R., Zhang Z.J., Li M.* Chemiluminescence reaction in chromium (VI)-ferrocyanide-luminol system // Fenxi Huaxue. – 1992. – 20. – P. 61–63.
22. *Pilipenko A.T., Terletskaya A.V., Zui O.V.* Determination of iodide and bromide by chemiluminescence methods coupled with dynamic gas extraction // Fresenius’ Zeitschrift für Analytische Chemie. – 1989. – 335. – P. 45–48.
23. *Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Зуй О.В.* Определение иодидов в водах методом газовой экстракции иода с хемилюминесцентным детектированием // Химия и технология воды. – 1988. – 10, № 6. – С. 533–536.
24. *Витенберг А.Г., Иоффе Б.В.* Газовая экстракция в хроматографическом анализе. – Л.: Химия, 1982. – 280 с.