

Определение ионов хрома в водопроводной воде фотометрическим методом

© А. П. Котлобаева, О. В. Немыкина

Филиал ФГБОУ ВО ИРНИТУ в г. Усолье-Сибирском, г. Усолье-Сибирское, Российская Федерация

Аннотация. В статье речь идет об экспериментальном определении концентрации ионов одного из самых токсичных элементов – шестивалентного хрома в водопроводной воде г. Усолье-Сибирское, который таит серьезную опасность для человеческого организма. Чтобы избежать отравления, нужно регулярно проверять качество воды и своевременно реагировать на превышение предельно допустимых концентраций. Шестивалентный хром – это природное соединение, которое может попасть в окружающую среду в результате эрозии месторождений хрома, плохого хранения или несовершенства методов по утилизации промышленных стоков. Исследование проводилось фотометрическим методом в учебной лаборатории. По полученным в ходе эксперимента значениям оптической плотности, в зависимости от массового содержания шестивалентного хрома в градуировочных растворах, был построен график, по которому методом экстраполяции было найдено значение массовой концентрации шестивалентного хрома в анализируемой пробе. Результаты, прошедшие метрологическую обработку, показали, что качество водопроводной воды в г. Усолье-Сибирском соответствует требованиям санитарно-эпидемиологических правил и норм. В дальнейшем методика определения шестивалентного хрома в водных растворах будет внедрена в учебный процесс при подготовке специалистов среднего звена по специальности «Технология аналитического контроля химических соединений».

Ключевые слова: фотометрический метод, оптическая плотность, градуировочные растворы, анализируемая вода, метрологическая обработка результатов измерений

Determination of chromium ions in tap water by photometric method

© Anastasia P. Kotlobaeva, Olga V. Nemykina

Branch of Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
INRTU in Usolye-Sibirskoye, Usolye-Sibirskoye, Russian Federation

Abstract. The article deals with the experimental determination of the concentration of ions of one of the most toxic elements - hexavalent chromium in the tap water of the city of Usolye-Sibirskoye, which poses a serious danger to the human body. To avoid poisoning, you need to regularly check the quality of water and respond in a timely manner to exceeding the maximum permissible concentrations. Hexavalent chromium is a naturally occurring compound that can enter the environment through the erosion of chromium deposits and industrial processes. Chromium can also enter the environment as a result of leakage, poor storage, or poor disposal methods for industrial effluents. The study was carried out by the photometric method in the educational laboratory. According to the optical density values obtained during the experiment, depending on the mass content of hexavalent chromium in the calibration solutions, a graph was constructed, according to which the value of the mass concentration of hexavalent chromium in the analyzed sample was found by extrapolation. The results, which underwent metrological processing, showed that the quality of tap water in the city of Usolye-Sibirskoye meets the requirements of the Sanitary and Epidemiological Rules and Norms. In the future, the method for determining hexavalent chromium in aqueous solutions will be introduced into the educational process in the training of mid-level specialists in the specialty "Technology for the analytical control of chemical compounds."

Keywords: photometric method, optical density, calibration solutions, analyzed water, metrological processing of measurement results

Хром является одним из токсичных металлов. Наиболее канцерогенным действием обладают его соединения (VI), которые относятся к опаснейшим загрязнителям природных объектов [1]. На многих рабочих местах сотрудники подвержены воздействию шестивалентного хрома, например, при гальваническом хромировании или сварке нержавеющей

сталей. В Европейском Союзе использование шестивалентного хрома существенно ограничено директивой RoHS.

Шестивалентный хром транспортируется в клетки человеческого организма с помощью сульфатного транспортного механизма, благодаря своей близости к сульфатам по структуре и заряду. Часто встречающийся трёхва-

лентный хром не транспортируется в клетки [2]. В связи с этим, в современном практическом химическом анализе существует потребность в определении этого элемента-загрязнителя. Особого контроля требуют питьевые, природные и промышленные воды, содержание хрома в которых строго регламентировано [3].

Одним из наиболее эффективных методов определения содержания ионов различных металлов в водах любого происхождения является фотометрический. Количественное определение ионов этим методом основано на прямой пропорциональной зависимости между оптической плотностью и концентрацией вещества в растворе.

Важное значение имеет избирательность многих фотометрических методов, позволяющая проводить определение элементов в сложных пробах без химического разделения компонентов. Погрешность фотометрических методов обычно составляет 3–5 %, уменьшаясь в благоприятных условиях до 1...2 % и нередко до 0,5...0,1 %.

Простые, быстрые и точные фотометрические методы анализа применяют для других важных вопросов в заводских и научных исследовательских лабораториях. Большое значение они имеют для исследования различных реакций, установления состава и устойчивости образующихся соединений.

Методы количественного анализа основаны на законе Бугера-Ламберта-Бера, выраженном уравнением:

$$A_{\lambda} = E_{\lambda} \cdot l \cdot C \quad (1)$$

Уравнение показывает, что основными параметрами фотометрического определения являются длина волны, при которой производится измерение, оптическая плотность, толщина кюветы и концентрация раствора. Существенное влияние оказывают различные химические факторы, связанные с полнотой и условиями протекания реакции, концентрацией других реактивов, их устойчивостью и т. д.

Из уравнения понятно, что чем больше толщина слоя, тем больше оптическая плотность и, следовательно, тем чувствительнее будет определение при прочих равных усло-

виях. Однако с увеличением толщины слоя (длины оптического пути) возрастают потери на рассеяние света, особенно при работе с растворами. В уравнение основного закона светопоглощения входит концентрация окрашенного (светопоглощающего) соединения. Поэтому превращение определяемого компонента в такое соединение является одной из важнейших операций, в значительной степени определяющей точность анализа. Окрашенные растворы соединения получают в результате главным образом реакций окисления-восстановления, комплексообразования. Точность фотометрических методов зависит от индивидуальных особенностей фотометрической реакции, характеристик применяемого прибора и других факторов и изменяются в довольно широких пределах. Обычная погрешность фотометрических методов составляет примерно 1...2 %.

В соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера график в координатах оптическая плотность–концентрация должен быть линейным и прямая должна проходить через начало координат. Для построения такого графика достаточно одной экспериментальной точки. Однако градуировочный график обычно строят не менее чем по трем точкам, что повышает точность и надежность определений.

При отклонении от закона Бугера-Ламберта-Бера, т. е. при нарушении линейной зависимости оптической плотности от концентрации, число точек на графике должно быть увеличено. Применение градуировочных графиков является наиболее распространенным и точным методом фотометрических измерений. Основные его ограничения связаны с трудностями приготовления эталонных растворов и учетом так называемых третьих компонентов, т. е. тех, которые находятся в пробе, сами не определяются, но на результат влияют.

Фотометрический метод определения хрома с дифенилкарбазидом пригоден для химического анализа проб природных и сточных вод для определения в них ионов хрома общего, трех- и шестивалентного при массовой концентрации от 0,01 до 1,0 мг/дм³ [3].

Метод определения хрома (VI) основан на измерении светопоглощения в диапазоне

длин волн от 540 до 550 нм окрашенного (красно-фиолетового) комплексного соединения, образующегося в результате реакции 1,5-дифенилкарбазида с бихромат-ионами пробы анализируемой воды в кислой среде и определения хрома (VI) по значению оптической плотности раствора [4].

Целью настоящей работы было выяснить – соответствует ли качество воды из-под крана в г. Усолье-Сибирское предельно допустимой концентрации шестивалентного хрома в водопроводной воде. В настоящей статье описана методика проведенного фотометрического анализа ионов хрома в такого рода водах и сделана метрологическая обработка результатов измерений.

Методика проведения эксперимента

В соответствии с ГОСТ 31956-2012 (метод Б) были приготовлены: раствор хрома (VI) массовой концентрации 5 мг/дм³ и градуировочные растворы для определения хрома (VI).

Для приготовления раствора хрома (VI) массовой концентрации 5 мг/дм³ в мерную колбу вместимостью 100 см³ внесли 5 см³ раствора хрома (VI) массовой концентрацией 100 мг/дм³ (ГСО), довели до метки дистиллированной водой и тщательно перемешали. Раствор готовили в день применения.

Для приготовления градуировочных растворов необходимо было приготовить раствор ортофосфорной кислоты и раствор 1,5-дифенилкарбазида. Их также готовили в соответствии с методикой ГОСТа 31956-2012.

Для приготовления градуировочных растворов в мерные колбы вместимостью 100 см³ внесли 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ раствора хрома (VI) массовой концентрации 5 мг/дм³. В одну колбу стандартный раствор хрома (VI) не вносили. Далее довели каждую колбу дистиллированной водой до 40 см³. Затем в каждую колбу добавили 2 см³ раствора ортофосфорной кислоты, 2 см³ раствора 1,5-дифенилкарбазида и довели до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешали методом воздушного пузыря. Массовая концентрация хрома (VI) в полученных градуировочных растворах составила соответственно 0,025; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 и

0,25 мг/дм³. Раствор, не содержащий хрома, являлся холостой пробой для градуировки. Растворы были приготовлены в день применения.

Для приготовления пробы анализируемой воды в 1 л водопроводной воды внесли 10 мл фосфатного буферного раствора, перемешали и измерили рН раствора, который оказался равен 7,8. Затем добавили 1 мл раствора сульфата алюминия, перемешали и измерили рН, который оказался равен 7,2. После того как раствор отстоялся, его отфильтровали. Далее в мерную колбу вместимостью 100 см³ внесли 50 см³ анализируемой пробы, долили 2 см³ раствора ортофосфорной кислоты, 2 см³ раствора 1,5-дифенилкарбазида и довели до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешали методом воздушного пузыря. Для анализа брали две аликвоты пробы анализируемой воды.

Далее выдерживали градуировочные растворы и холостую пробу не менее 15 минут, затем на фотоэлектроколориметре снимали значения оптической плотности каждого градуировочного раствора и холостой пробы, начиная от раствора с минимальной концентрацией хрома. После этого измеряли оптическую плотность аликвот анализируемой воды. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Фотоколориметрирование проводили в соответствии с руководством по эксплуатации прибора при длине волны 540 нм, используя холостую пробу в качестве образца сравнения в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм. Для получения метрологически достоверных результатов измерения проводили по три раза согласно инструкции к прибору [5].

Далее, используя полученные значения, строили графики зависимости оптической плотности от концентрации хрома (VI) в мг/дм³ (рис. 1). Используя уравнение линии тренда, определили неизвестные значения массовой концентрации хрома (VI) в анализируемой воде.

$$Y = 1,6772x_1 + 0,0006 \quad y = 1,6772x_1 + 0,0006$$

Таблица 1. Результаты измерений оптической плотности градуировочных растворов и анализируемой воды

Массовая концентрация хрома (VI) в градуировочных растворах, мг/дм ³	Оптическая плотность растворов			
	λ_1	λ_2	λ_3	$\lambda_{\text{ср.}}$
0,00	0,048	0,047	0,048	0,048
0,025	0,084	0,085	0,085	0,085
0,05				
0,10	0,163	0,164	0,164	0,164
0,15	0,249	0,250	0,249	0,249
0,20	0,337	0,336	0,336	0,336
0,25	0,423	0,423	0,422	0,423
Массовая концентрация хрома (VI) в анализируемой воде, мг/дм ³				
X ₁	0,051	0,052	0,051	0,051
X ₂	0,053	0,052	0,053	0,053
X _{ср.}	0,052	0,052	0,052	0,052

Зависимость оптической плотности от концентрации хрома (VI) в растворе

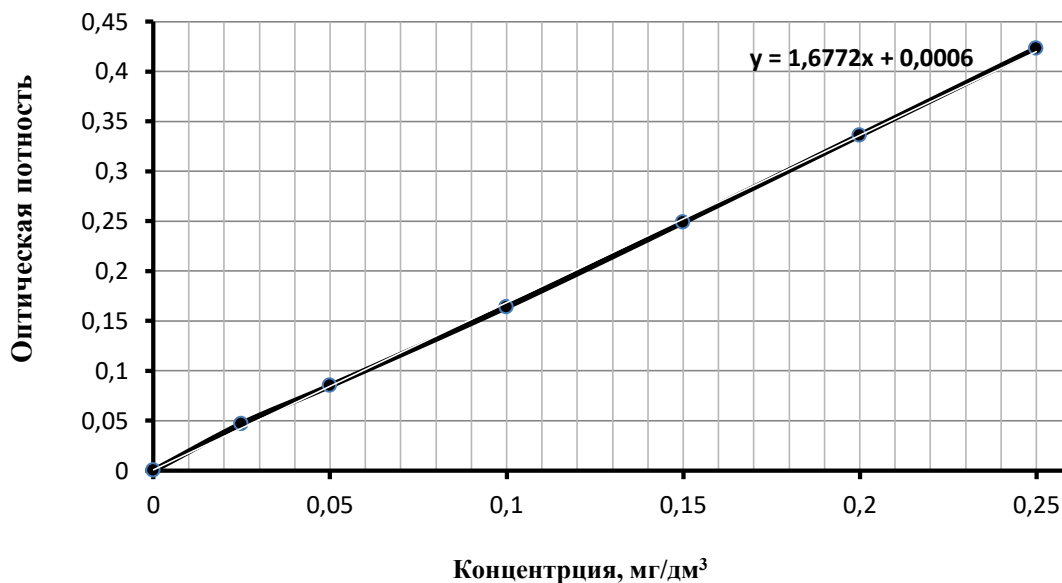


Рис. 1. Градуировочный график

$$X_{\text{ср.}} = 0,0305 \text{ мг/дм}^3$$

$$0,051 = 1,6772x_1 + 0,0006$$

$$0,053 = 1,6772x_2 + 0,0006$$

$$1,6772x_1 = 0,051 - 0,0006 \quad 1,6772x_2 = 0,053 - 0,0006$$

$$1,6772x_1 = 0,0504 \quad 1,6772x_2 = 0,0524$$

$$X_1 = 0,030 \text{ мг/дм}^3 \quad X_2 = 0,031 \text{ мг/дм}^3$$

Массовые концентрации хрома (VI) в пробе анализируемой воды $X_{\text{Cr(VI)}}$, мг/дм³, вычисляли по формуле:

$$X_{\text{Cr(VI)}} = C_{\text{Cr}} \cdot f, \quad (2)$$

$$X_{\text{Cr(VI)1}} = 0,030 \cdot 1 = 0,030 \text{ мг/дм}^3$$

$$X_{\text{Cr(VI)2}} = 0,031 \cdot 1 = 0,031 \text{ мг/дм}^3$$

где C_{Cr} – значения величин массовой концентрации пробы анализируемой воды, полученных из градуировочных графиков, мг/дм³; f – коэффициент разбавления пробы анализируемой воды, рассчитанный по формуле:

$$f = \frac{V_k}{V_a}, \quad (3)$$

где V_k – вместимость мерной колбы, использованной при разбавлении пробы анализируемой воды, см³; V_a – объем аликвоты пробы анализируемой воды, взятой для разбавления, см³.

Для проверки приемлимости результатов измерений рассмотрели выполнение условия:

$$|X_1 - X_2| \leq r, \quad (4)$$

$$r = 0,11X_{cp.}$$

$$r = 0,11 \cdot 0,0305 = 0,0034$$

где X_1 и X_2 – результаты двух параллельных определений массовых концентраций хрома (VI); r – значение предела повторяемости (для природных и питьевых вод $0,11X$).

На основании полученных данных был сделан вывод о приемлимости результатов.

Данный метод обеспечивает получение итогов измерений с метрологическими характеристиками, не превышающих нормативных показателей при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Границы допускаемой абсолютной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$ [5]:

$$\pm \Delta = 0,15 X_{cp.}$$

$$\pm \Delta = 0,15 \cdot 0,0305 = 0,0046$$

$$\pm \Delta = 0,0046$$

$$0,0305 \pm 0,0046 \text{ мг/дм}^3$$

Таким образом, мы получили результат измерений $0,0305 \pm 0,0046$ мг/дм³ и доказали, что в воде из-под крана в г. Усолье-Сибирском содержится допустимое количество ионов хрома шестивалентного (предельно допустимая концентрация хрома VI в питьевой воде составляет $0,05$ мг/л [7]).

Список источников

1. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. Аналитическая химия хрома. М.: Наука, 1979. 222 с.
2. Бусарев А. В., Селюгин А. С., Сундукова Е. Н., Тухбатуллин Р. Ф. К вопросу очистки хромсодержащих сточных вод // *Фундаментальные исследования*. 2016. № 6. С. 36–41.
3. Саранчина Н. В., Михеев И. В., Гавриленко Н. А., Проскурнин М. А., Гавриленко М. А. Аналитика и контроль. Определение хрома (VI) с использованием 1,5-дифенилкарбазида, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу // *Аналитика и Контроль*. 2014. Т. 18. № 1. С. 105–111.
4. Никитина Н. Г. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Москва: Изд-во Юрайт, 2018. 394 с.
5. Трофимов В. Т. Анализ сточных вод: фотометрическое определение хрома дефинилкарбазидом // *Экологический мониторинг*. [Электронный ресурс]. URL: [https://www.chemanalytica.ru/analiz-stchnykh-vod-fotometricheskoye-opredeleniye-khroma-s-difenilkarbazidom/\(20.03.2022\)](https://www.chemanalytica.ru/analiz-stchnykh-vod-fotometricheskoye-opredeleniye-khroma-s-difenilkarbazidom/(20.03.2022)).
6. ГОСТ 31956-2012 Межгосударственный стандарт. Вода. Методы определения содержания хрома (VI) и общего хрома. Water. Methods for determination of chromium (VI) and total chromium. М.: Стандартиформ, 2012.
7. Кузнециков О. А. Физико-химические методы контроля качества. Волгоград: Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет. 2015. [Электронный ресурс]. URL: [http://www.vgasu.ru/publishing/online/\(20.03.2022\)](http://www.vgasu.ru/publishing/online/(20.03.2022)).
8. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2008. 559 с.
9. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения. М.: Стандартиформ, 2002. 43 с.
10. Мазаева В. Т., Шафиров Ю. Б., Шлепнина Т. Г. и др. Санитарно-эпидемиологические правила и нормы - 2.1.4.1074-01. М.: Стандартиформ, 2002.

Информация об авторах / Information about the Authors

Анастасия Павловна Котлобаева,
студентка, группа: уТАК-21-1,
филиал ФГБОУ ВО ИРНИТУ в г. Усолье-Сибирском,
665463, г. Усолье-Сибирское,
Комсомольский проспект, д. 65,
Российская Федерация,
nastya.rosa03@gmail.com

Anastasia P. Kotlobaeva,
Student,
Branch of Federal State Budgetary Educational Institution
of Higher Education INRTU, in Usolye-Sibirskoye,
65 Komsomolsky Prospect, Usolye-Sibirskoye 665463,
Russian Federation,
nastya.rosa03@gmail.com

Ольга Владимировна Немыкина,
преподаватель, доцент,
кандидат химических наук,
филиал ФГБОУ ВО ИРНИТУ в г. Усолье-Сибирском,
665463, г. Усолье-Сибирское,
Комсомольский проспект, д. 65,
Российская Федерация,
nemikinao@mail.ru

Olga V. Nemykina,
Cand. Sci. (Chemistry),
Teacher of the highest category,
Branch of Federal State Budgetary Educational Institution
of Higher Education INRTU in Usolye-Sibirskoye,
65 Komsomolsky Prospect, Usolye-Sibirskoye 665463,
Russian Federation,
nemikinao@mail.ru