

14. Gutknecht J. // J. Membrane Biol. — 1981. — 61. — P.61-66.
15. Brahm J., Funder J. and Gasbjerg P.K. Eleventh school on biophysics of membrane transport // Poland, May 4-13, 1992. — Part 1. — P.9-38.
16. Malone J.C. // J. Chem. Phys. — 1933. — Vol.1. — P.197.
17. Gordon L. Jendrsiak, Harry E. Lyon // Biophys.J. — 1969. — Vol.9. — P.31.
18. Li Q.M., Liu Q., Wei X.J. // Talanta. — 1996. — Vol.43. — № 11. — P.1837-1842
19. Маркин В.С., Чизмаджев Ю.А. Индуцированный ионный транспорт. — М.: Наука, 1974. — 252 с.
20. Содержание тиоловых групп в сыворотке крови и в ткани опухоли крыс с интактным и радиорезистентным вариантами карциномы герена / В.А. Баратой, Г.И. Кулик, В.А. Зинченко, В.И. Коронь // Укр. биохим. журн. — 1996. — Т.68. — № 1. — С.61-66.

Поступила в редакцию 07.02.2000

УДК 543.062

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОГО ХЛОРА В ВОДАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ХЛОРФЕНОЛОВОГО КРАСНОГО

Е.Ю. Колос, И.Л. Плаксиенко, К.С. Бурмистров, Ф.М. Тулюпа

Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепропетровск

РАЗРАБОТАНА МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОГО ХЛОРА ФОТОМЕТРИРОВАНИЕМ ПРОДУКТА БРОМИРОВАНИЯ ХЛОРФЕНОЛОВОГО КРАСНОГО СОЕДИНЕНИЯМИ БРОМА, ОБРАЗУЮЩИМИСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ KBr с $HClO$, ClO^- , Cl_2 , НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ХЛОРАМИНАМИ. УСТАНОВЛЕНЫ ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ИНДИКАЦИИ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА. ОПРЕДЕЛЯЕМЫЙ МИНИМУМ АКТИВНОГО ХЛОРА СОСТАВЛЯЕТ 0,15 мг/л.

Фотометрические методы определения малых количеств активного хлора имеют очень важное значение для анализа хлорируемых вод. Определение свободного ($HClO$, ClO^- , Cl_2) и связанного (NH_2Cl , $NHCl_2$, NCI_3) активного хлора этими методами основано на реакциях окисления индикаторов либо с образованием окрашенных форм, либо с их разрушением. В качестве окисляющихся органических соединений используют кислотно-основные индикаторы (метилловый оранжевый, метилловый красный), а также обратимые и необратимые окислительно-восстановительные индикаторы, такие как диметил- и диэтил-п-фенилендиамин, бензидин, 3,3'-диметилнафтидин и 3,3'-диметилнафтидинсульфоокислоту, о-толидин [1-3].

В случае применения метилового оранжевого и метилового красного [1] оптическая плотность раствора индикатора линейно уменьшается при добавлении окислителя. Интенсивность окраски реагентов зависит от pH раствора и оптимальна в кислых средах (при pH 2-3). Существенное влияние на окраску растворов оказывают условия и порядок смешивания растворов. В случае использования метилового оранжевого закон Бера выполняется в интервале концентраций хлора 0,04-1,00 мг/л, для метилового красного — 0,06-0,80 мг/л. Метод дает возможность определить содер-

жание свободного активного хлора в присутствии хлораминов [4].

Из числа окислительно-восстановительных индикаторов для определения гипохлорита можно применить бензидин и его производное о-толидин (3,3'-диметилбензидин). В связи с тем, что обнаружены канцерогенные свойства бензидина, этот метод нежелательно рекомендовать для практических целей [2]. Легко окисляется хлором о-толидин с образованием желтого продукта, интенсивность и оттенок окраски которого в значительной степени зависят от кислотности раствора. При pH 1,6 растворы подчиняются закону Бера в пределах концентраций хлора 0-1,0 мг/л [3]. Высокой чувствительностью к хлору обладают 3,3'-диметилнафтидин и 3,3'-диметилнафтидинсульфоокислота, определяемый минимум 0,04-0,05 мкг/мл [1]. Преимущество последней заключается в хорошей ее растворимости в воде. Продукт окисления имеет яркую малиновую окраску ($\lambda=540$ нм), возникающую в кислой среде (pH 1-3). Окраска устойчива в течение 10 мин.

Диметил- и диэтил-п-фенилендиамин окисляются хлором с образованием продуктов красного цвета. Диэтил-п-фенилендиамин образует соединение с большей устойчивостью окраски (0,5 час) [1]. Метод с диэтил-п-фенилендиамином

© Е.Ю. Колос, И.Л. Плаксиенко, К.С. Бурмистров, Ф.М. Тулюпа, 2000

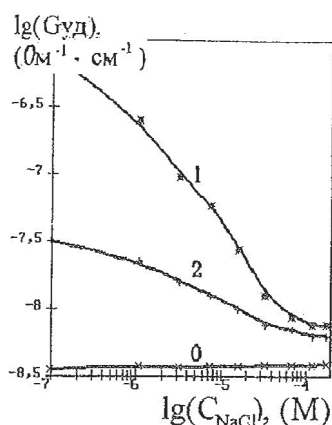


Рис. 6. Изменение удельной проводимости БЛМ, сформированной в бидистилляте (0) и модифицированной $1,6 \cdot 10^{-4}$ М $HgBr_2$ (1) и $6 \cdot 10^{-3}$ М $HgCl_2$ (2), при добавлении NaCl

внешней поверхности мембраны, прошедшими через мембрану и адсорбированными на внутренней ее поверхности.

Дальнейшее добавление хлорид-ионов приводит к снижению удельной проводимости до уровня немодифицированной мембраны ($\lg G_{уд} = -8,4$). Это опровергает предположение, сделанное авторами работы [18], что аномальный транспорт ионов Hg^{+2} (по сравнению с Cu^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} , Mn^{+2} и Cd^{+2}) через жидкую эмульсионную мембрану из 3-п-октиламина в растворителе Span 80 определяется ионом $HgCl_4^{-2}$. При увеличении концентрации NaCl в растворе, омывающем мембрану, происходит увеличение концентрации солей ртути, начинающей влиять на проводимость мембраны. Так, при изменении концентрации NaCl в растворе от 0 до 0,1 М, концентрация $Hg(NO_3)_2$, начинающая влиять на проводимость мембраны, возрастает более чем на 2 порядка.

Из совокупности приведенных данных можно заключить, что проводимость мембран при добавлении галогенидов ртути (II) определяется концентрацией ионов $HgHal^+$, которые адсорбируются на мембране и проходят через нее. Линейная зависимость проводимости мембраны от концентрации и постоянство мембранного потенциала при постоянном соотношении концентраций иона по обе стороны мембраны подтверждает механизм прямого прохождения иона через мембрану, описанный в книге В.С. Маркина и Ю.А. Чизмаджева [19]. В ряду галогенид-ионов усиление полярности связи $Hal^- - Hg^{+2}$ приводит к ослаблению влияния на проводимость бислойной липидной мембраны.

Концентрация ионов $HgHal^+$ и, как следствие, проводимость БЛМ уменьшается при увеличении концентрации Cl^- ионов в растворе. При концентрации Cl^- , соответствующей физиологическому раствору, проводимость мембран определяется концентрацией ионов $HgCl^+$ независимо от добавляемой соли ртути.

Интересно, что прохождение ионов $HgHal^+$

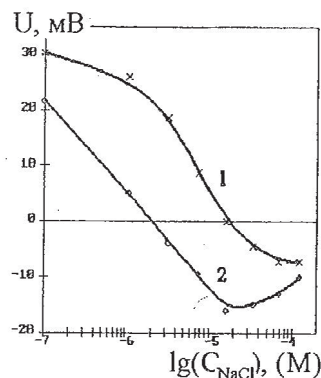


Рис. 7. Изменение мембранного потенциала БЛМ, сформированной в бидистилляте и модифицированной $1,6 \cdot 10^{-4}$ М $HgBr_2$ (1) и $6 \cdot 10^{-3}$ М $HgCl_2$ (2), при добавлении NaCl

через мембрану внутрь клетки усиливается, если в клетке присутствуют связывающие ртуть ионы или функциональные группы (например, тиольные). Это, в частности, объясняет усиленное воздействие солей ртути на раковые и другие клетки, в которых возрастает количество молекул, содержащих доступные SH-группы [20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химический состав пищевых продуктов. Справ. — М.: Пищ. пром, 1979. — 142 с.
2. Уильямс Д. Металлы жизни. — М.: Мир, 1975. — 236 с.
3. Nahar S., Tajmiriahi H. // *Jornal of colloid and interface science*. — 1996. — № 2. — P.648-656
4. Машиковский М.Д. Лекарственные средства: В 2-х частях. — Ташкент: Медицина, 1987. — 576 с.
5. Патент RU N2012346, МКИ⁴ A61K 35/78, A61K 33/28. Воробьева Т.В. // Оpub. 15.05.94, БИ № 9.
6. Воробьева Т.В. // Материалы международного симпозиума «Витурид. Роль ртути в жизнедеятельности организма». — Петрозаводск, 1995. — С.6-16.
7. Давыдова С.А. // В кн. Ионы металлов в биологических системах. — М.: Мир, 1982. — 165 с.
8. Blaustein R. O., Finkelstein A. // *Biochem. et Biophys. Acta*. 1988. — Vol.946. — № 2. — P.221-226.
9. Paiement J., Joly L.P. // *Biochem. et Biophys. Acta*. — 1985. — Vol.816 (M129). — № 1. — P.179-181.
10. Кульский Л.А., Савлук О.С., Дейнега Е.Ю. Связь жизнедеятельности бактерий с их электрокинетическим и мембранным потенциалами // Докл. АН. СССР. — 1985. — Т.282. — № 1. — С.187-190.
11. Mueller P., Rudin D.O., Tien H.T., Wescott W.C. // *Recent Progress in Surface Science*. — N.Y., L.: Acad. Press, 1964. — Vol.1. — P.379.
12. Tien H.T. // *J. Phys. Chem.* — 1984. — Vol.88. — № 15. — P.3172-3174.
13. *Liquid interfaces in chemistry and biology* / A.G. Volkov, D.W. Deamer, D.L. Tanelian, V.S. Markin // John Wiley & Sons, Inc. — New York, 1998. — S.551.

широко используется в анализе вод и рекомендован как стандартный для определения активного хлора в питьевой и сточных водах [5]. Измерения проводят в интервале 0,02–4,0 мг/л активного хлора.

Из представленных литературных данных следует, что одним из существенных недостатков фотометрических методов с применением индикаторов является неустойчивость образующихся продуктов. Известны работы, где титрование гипохлоритом осуществляют с использованием в качестве индикатора производных сульфоталаина (феноловый красный, хлорфеноловый красный, бромфеноловый красный, бромфеноловый синий и др.) [6]. Интересными являются спектрофотометрические методы определения ClO_2 с рН-индикатором хлорфеноловым красным [7–9] и бромидом с феноловым красным [3]. При рН 7 отмечено отсутствие влияния соединений активного хлора при концентрациях для свободного менее 1,19 мг/л и для связанного при концентрациях менее 5,31 мг/л [9]. Стегнером и Кольтгофом предложен простой и быстрый метод определения бромидов по реакции гипобромита с феноловым красным и образованию бромфенолового синего [3]. Метод привлек наше внимание тем, что в результате реакции гипобромита с феноловым красным образуется устойчивая окисленная форма индикатора. Целью нашего исследования было изучение возможности применения производных сульфоталаина для определения содержания активного хлора в водах при использовании реакции активного хлора с КВр, а также разработка методики определения HClO , ClO^- , Cl_2 , неорганических хлораминов фотометрированием продукта окисления хлорфенолового красного, образующегося в результате реакции с гипобромитом.

Экспериментальная часть. В работе использовали фотометр КФК-3. Измерение рН проводили на иономере ЭВ-74 со стеклянным (марки ЭСЛ-43-70) и хлорсеребряным электродом (марки ЭВЛ-1М3).

Модельные растворы гипохлорита натрия готовили по прописи, изложенной в работе [10].

Растворы хлорфенолового красного готовили растворением 10 мг препарата в 1 мл 0,1М NaOH и разбавлением до 100 мл, $T=0,1$ мг/л.

Ацетатные буферные растворы готовили по прописи, изложенной в справочной литературе [11].

Раствор бромидов калия 1М готовили растворением 11,9 г бромидов в 100 мл дистиллированной воды.

Раствор хлорида аммония 1М готовили растворением 5,35 г вещества в 100 мл дистиллированной воды.

Растворы хлораминов получали введением при рН=8,4 раствора хлорида аммония к гипохлориту при молярном соотношении $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{KClO}$

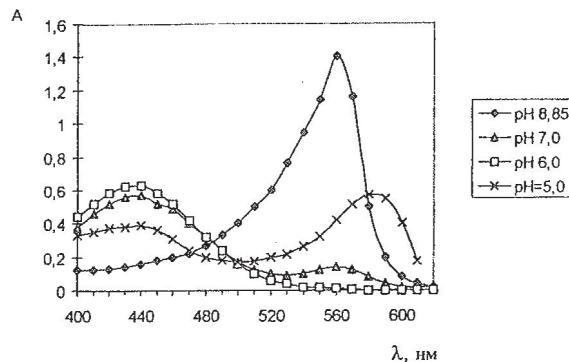


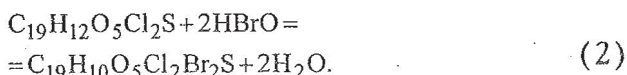
Рис. 1. Электронные спектры хлорфенолового красного: рН 8,85 (1); 7,0 (2); 6,0 (3) и бромхлорфенолового синего при рН=5,0 (4)

1:1 и $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{KClO}$ 2:1. В работе использовали 1М раствор бромидов калия.

Предлагаемый метод фотометрического определения активного хлора основывается на реакциях взаимодействия активного хлора с бромидом:



и количественного взаимодействия образующихся соединений с хлорфеноловым красным:



С целью выбора оптимальных условий индикации аналитического сигнала сняты электронные спектры поглощения хлорфенолового красного в зависимости от рН (рис. 1, кривые 1–3) и образующегося бромхлорфенолового синего (рис. 1, кривая 4). Интервал перехода окраски хлорфенолового красного находится в пределах рН от 4,8 (желтый) до рН 6,4 (пурпурный), бромхлорфеноловый синий имеет интервал перехода в пределах рН 3,0 (желтый) — рН 4,6 (синий) [12]. Для того, чтобы измерить оптическую плотность продукта при $\lambda_{\text{max}}=590$ необходимо, чтобы хлорфеноловый красный находился в желтой форме, это условие реализуется при $\text{pH} \leq 6$ ($\lambda_{\text{max}}=440$).

На рис. 2 представлена зависимость интенсивности окраски бромхлорфенолового синего,

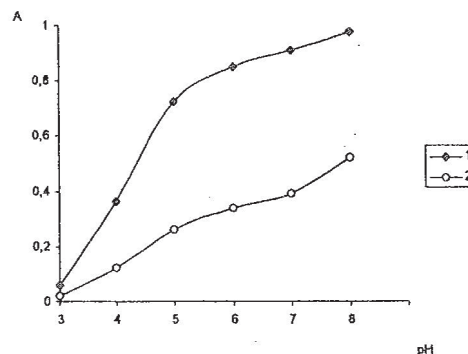


Рис. 2. Зависимость оптической плотности бромхлорфенолового синего от рН в присутствии свободного и связанного активного хлора

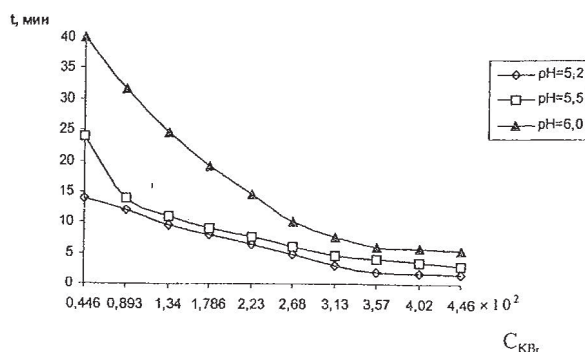


Рис. 3. Время, необходимое для установления постоянной оптической плотности, в зависимости от концентрации КВг при различных рН

образующегося в результате реакции в присутствии хлораминов (кривая 1) и гипохлорита (кривая 2), от рН. Резкое уменьшение интенсивности окраски наблюдается при рН менее 5, так как индикатор переходит в желтую форму. Следовательно, измерение оптической плотности необходимо проводить при рН в пределах 5–6.

Изучено влияние избыточного количества КВг на скорость образования продуктов реакции КВгО с хлорфеноловым красным.

Как следует из рис. 3, время, в течение которого интенсивность окраски получаемых растворов становится постоянной, уменьшается с увеличением концентрации КВг и зависит от рН. При концентрации КВг в пределах $3\text{--}5 \cdot 10^{-2}$ моль/л оптическая плотность (A) устанавливается в течение 10 минут для интервала концентраций активного хлора ($0,2\text{--}1,0$) мг/л. На основании зависимости A от соотношения [хлорфенолового красного] к [активному хлору] при $\lambda_{\text{max}}=590$ нм можно сделать вывод, что количество образующегося продукта зависит от соотношения исходных веществ. При большом избытке активного хлора образующийся бромхлорфеноловый синий частично обесцвечивается, а при избытке хлорфенолового красного образуются промежуточные продукты.

Результаты и их обсуждение. Предложенный метод основан на взаимодействии хлорфенолового красного с КВгО, образующимся в

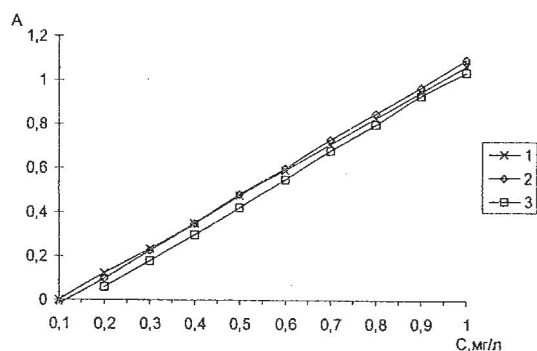


Рис. 4. Градуировочные графики, полученные при молярном соотношении $\text{NH}_4\text{Cl} : \text{KClO}$ (2:1) (1); $\text{NH}_4\text{Cl} : \text{KClO}$ (1:1) (2) и для определения свободного активного хлора (3) при рН=6,0

результате реакции активного хлора с КВг, позволяет количественно оценить содержание активного хлора по окраске бромхлорфенолового синего. Градуировочные графики были получены для растворов при значениях рН=5,0; 5,2; 5,5; 6,0. При рН=5,0 оптическая плотность для интервала концентраций от 0,25 до 1 мг/л изменяется в пределах от 0,06 до 0,65, а при рН=6,0 — в пределах от 0,12 до 1,04. На рис. 4 представлены градуировочные графики для определения связанного и свободного активного хлора. Закон Бера соблюдается для интервала концентраций 0,25–1,00 мг/л, кажущийся молярный коэффициент поглощения равен $1,774 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $\lambda_{\text{max}}=590$ нм. На рис. 5 представлены градуировочные графики с добавлением меньших количеств хлорфенолового красного ($V=0,5$ мл) для определения концентрации активного хлора в интервале 0,1–0,4 мг/л при $\lambda_{\text{max}}=590$ нм или при $\lambda_{\text{max}}=440$ нм. Постоянное значение A для интервала концентраций 0–0,1 мг/л объясняется тем, что хлорфеноловый красный не реагирует с количествами активного хлора менее 0,1 мг/л. Если в растворе присутствуют соли аммония, то интенсивность окраски выше.

Ход анализа. Для построения градуировочного графика готовят $2 \cdot 10^{-4}$ н. раствор гипохлорита натрия. Отбирают пипеткой 3,0–14,5 мл раствора и разбавляют до 100 мл так, чтобы концентрация в растворах была от 0,20 до 1,02 мг/л. Концентрация активного хлора определялась классическим йодометрическим методом. В мерную колбу объемом на 200 мл добавляют 2 мл хлорфенолового красного с $T=0,1$ мг/мл, 5 мл ацетатного буфера (рН=6,0), 100 мл полученного раствора гипохлорита и 5 мл 1М раствора бромида калия. Измеряют оптическую плотность при $\lambda=590$ нм через 10 минут, длина кюветы 5 см. Строят градуировочный график.

Затем повторяют аналогичную процедуру с исследуемым раствором (объем раствора — 100 мл). Содержание активного хлора находят по градуировочному графику. Результаты оценки воспроизводимости методики представлены в таблице.

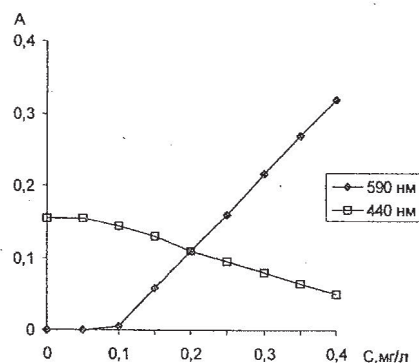


Рис. 5. Градуировочные графики для определения свободного активного хлора в интервале концентраций 0,1–0,4 мг/л при рН=6,0