

УДК 543.054:543.3:543.48

*A.H. Чеботарёв, Е.М. Гузенко, Е.М. Рахлицкая, Д.В. Снигур***ИНДИКАТОРНАЯ ТРУБКА ДЛЯ СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО И ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА(VI) В СТОЧНЫХ ВОДАХ С КАРМОАЗИНОМ****Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова**

Предложена индикаторная трубка на основе органополимерного анионита АВ-17-8 для определения хрома(VI) с кармоазином в сточных водах методами спектроскопии диффузного отражения или цветометрии. Предложенная индикаторная трубка также пригодна для визуально-тестового определения хрома(VI) во внелабораторных условиях. Интенсивно окрашенный анионный комплекс кармоазонат хрома(III) образуется в результате окислительно-восстановительной реакции кармоазина с хромом(VI), что обуславливает селективность данной аналитической реакции. Оптимизированы геометрические параметры индикаторной трубы и установлено, что линейность градуировочного графика для определения хрома(VI) методами спектроскопии диффузного отражения и цветометрии соблюдается в интервале концентраций 0,1–0,7 мкг/см³, навеске анионита 0,5 г, диаметре колонки 10 мм и скорости пропускания анализируемого раствора 6,0 см³/мин. Показано, что наибольший вклад в результирующий цвет оказывает функция полного цветового различия, а разработанная цветометрическая шкала позволяет оценить содержание хрома(VI) в сточных водах на уровне ПДК во внелабораторных (полевых) условиях. Разработанные методики успешно апробированы при анализе сточных вод гальванических производств. Предложенные методики с использованием редокс-реагента кармоазина отличаются высокой селективностью и достаточной чувствительностью, а также простотой использования, экспрессностью и экологичностью.

Ключевые слова: индикаторная трубка, кармоазин, хром(VI), спектроскопия диффузного отражения, цветометрия.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-122-1-123-129

Введение

Одним из высокотоксичных элементов, требующих строгого контроля в природных и промышленных водах, является хром(VI). Необходимость экспрессного определения хрома(VI) на месте отбора пробы обусловлена его способностью адсорбироваться стенками посуды при транспортировке анализируемой пробы и частично переходить в хром(III) в присутствии восстановителей. В связи с этим возникает необходимость в тест-методах (ТМ), основанных на применении аналитических реакций и реагентов в формах, обеспечивающих получение визуально наблюдаемого или легко измеряемого аналитического сигнала [1,2].

При разработке новых способов и приёмов определения веществ токсикантов в природных,

промышленных и технологических водных объектах одним из важных этапов работы является исследование влияния сопутствующих ионов на реакции обнаружения целевого компонента. В практике ТМ анализа вод разных категорий широко используют органические реагенты, позволяющие получать окрашенные продукты взаимодействия для последующего использования их в качестве аналитических форм [2]. Однако большинство используемых реагентов для определения хрома(VI) недостаточно селективны [3]. Авторами [4] была предпринята попытка использования 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтола-1 (кармоазин, КАН) в качестве редокс-реагента на хром(VI), однако данная окислительно-восстановительная реакция не получила широкого практического

применения в аналитической химии по причинам ее средней чувствительности, а также в силу недостаточной изученности ее механизма и химико-аналитических свойств соответствующих продуктов реакции. Тем не менее, данная реакция является высокоселективной по отношению к некоторым ионам металлов в высших степенях окисления, что обусловлено окислительно-восстановительным механизмом взаимодействия компонентов редокс-системы. Ранее нами было показано, что КАН не взаимодействует с рядом p- и d- элементов (Pb^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+}) при разных соотношениях реагирующих компонентов в широком интервале pH и температур, а также найден диапазон потенциалов 900–1750 мВ, в пределах которого возможны окислительно-восстановительные реакции редокс-пар некоторых ионов металлов с КАН [5–7]. Установлено [6], что хром(VI) в кислой среде (pH 2) образует с КАН отрицательно заряженный комплекс красно-фиолетового цвета – кармоазонат хрома(III) (КАТ-Cr(III)) состава $Cr(III):CAN=1:3$. Последний может быть рекомендован в качестве аналитической формы при разработке индикаторных трубок (ИТ), заполненных твердым носителем (сорбентом), работающих в динамическом режиме.

Преимущество ИТ заключается в простоте и удобстве их применения для концентрирования и твердофазно-фотометрического определения веществ-токсикантов. Такого рода ИТ позволяют выполнять как анализ газо-воздушных сред, так и водных объектов окружающей среды, промышленных технологических растворов и выбросов производств во внелабораторных условиях [2,8]. Так, в работе [9] предложена ИТ на основе катионита КУ-2-8 для сорбционно-спектроскопического и визуально-цветометрического определения хрома(VI) в водах различных категорий в виде комплекса дифенилкарбазоната хрома(III). Предложенная методика отличается высокой чувствительностью определения, но является малоселективной. С учетом вышеизложенного, селективность может быть достигнута при использовании КАН в качестве органического реагента для определения хрома(VI) в высокоминерализованных и сточных водах.

В свою очередь, одним из важных этапов разработки подобных тест-систем является оптимизация параметров ИТ и изучение влияния солевого фона исследуемых растворов на регистрируемый аналитический сигнал [10,11]. После

динамического сорбционного извлечения токсикантов из проб вод разных категорий получают твердые концентраты, пригодные для длительного хранения, транспортировки и анализа как в лабораторных, так и в полевых условиях [11]. Среди существующего арсенала методов аналитической химии следует выделить методы спектроскопии диффузного отражения (СДО) и цветометрии (ЦМ), а использование подходов последней также позволяет разрабатывать тест-шкалы для полуколичественного анализа [2,12,13].

Таким образом, цель работы состоит в разработке индикаторной трубы на основе анионита АВ-17-8 для определения хрома(VI) в сточных водах методами спектроскопии диффузного отражения и цветометрии, а также его экспресс-определения с помощью тест-шкалы.

Материалы и методики исследований

Водные растворы комплекса КАТ-Cr(III) получали согласно методикам, приведенным в работе [10], с начальной концентрацией ($c_{\text{нач}} Cr(VI)$) хрома(VI) в интервале от 0,1 до 0,7 мкг/см³. Модельные растворы, содержащие ионы Cr(VI) и сопутствующие неорганические ионы в концентрациях, характерных для сточных вод, готовили согласно рекомендациям [10,14]. Исходный раствор кармоазина ($1 \cdot 10^{-3}$ М, $\lambda_{\text{макс}} = 520$ нм) готовили путем растворения навески красителя в дистиллированной воде. Используемые реактивы имели квалификацию не ниже «ч.д.а.».

В качестве сорбента использовали анионобменник АВ-17-8 (Cl⁻-форма) с диаметром зёрен (d_z) от 0,40 до 0,60 мм разных фракций, массой (m_c) 0,1; 0,3 и 0,5 г, которые помещали в стеклянные трубы (сорбционные колонки) с внутренним диаметром (d_k) 6,0; 8,0; и 10,0 мм. Через слой сорбента при температуре окружающей среды 18–20°C пропускали водные растворы комплекса с заданными концентрациями $c_{\text{нач}} Cr(VI)$. Объёмная скорость пропускания раствора комплекса ($V_{\text{об}}$) при максимальном концентрировании в фазе сорбента составляла 6,0 см³/мин. Остаточную концентрацию ($c_{\text{ост}}$) хрома(VI) в растворе определяли спектрофотометрически при $\lambda_{\text{макс}} = 620$ нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя $l = 0,5$ см относительно холостого опыта.

Спектры диффузного отражения полученных концентратов регистрировали на спектрофотометре СФ-56 в диапазоне длин волн 380–780 нм. Координаты цвета и цветометрические функции (ЦФ) концентратов (ΔE – функция полного цветового различия; ΔS – цветовое различие по

насыщенности; ΔT – различие по цветовому тону) рассчитывали на основе зарегистрированных спектров СДО с помощью базового ПО спектрофотометра, а результирующий цвет (M) согласно выражения $M=xX+yY+zZ$ и $M=rR+gG+bB$, где x, y, z и r, g, b – координаты цветности; X, Y, Z и R, G, B – координаты цвета в системах XYZ и RGB, соответственно.

Кислотность среды контролировали с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 в паре с хлоридсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М3 на иономере И-160.

При создании цветометрических шкал использовали подходы системы RGB, в которой измерение цвета M заключается в определении трёх координат цветности r, g, b , показывающих тождественность впечатлений, вызываемых этим цветом и смесью излучений RGB. Для имитации цвета исследуемого образца использовали графический редактор Paint.

Результаты и их обсуждение

Ранее установлено [10], что кармоазонат хрома(III) извлекается анионитом АВ-17-8 из водных растворов, окрашивая поверхность сорбента в разные оттенки красно-фиолетового цвета, что может быть положено в основу разработки методик определения хрома(VI) в двух вариантах регистрации аналитического сигнала: визуально с помощью тест-шкалы и инструментально – методами СДО или ЦМ.

Спектры диффузного отражения КАН и комплекса, закрепленного на поверхности АВ-17-8, приведены на рис. 1.

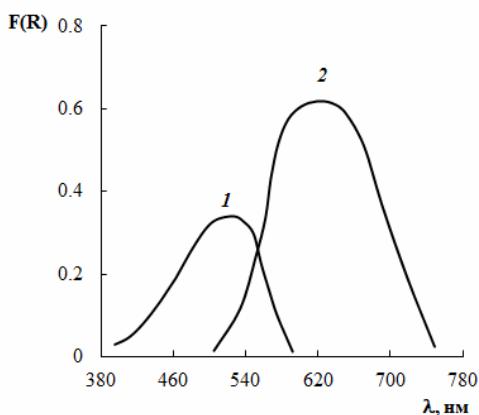


Рис. 1. Спектры диффузного отражения КАН–АВ–17–8 (1) и концентрата КАТ–Cr(III)–АВ–17–8 (2)

Как видно из рис. 1, в спектре диффузного отражения системы КАН–АВ–17–8 присутствует полоса средней интенсивности с максимумом

при 520 нм, что связано с поглощением КАН, а для сорбированного комплекса КАТ–Cr(III) широкая и достаточно интенсивная полоса при 620 нм.

На основании зарегистрированных электронных спектров диффузного отражения рассчитаны ЦФ образцов полученных концентратов КАТ–Cr(III)–АВ–17–8 и их изменение в зависимости от $c_{\text{ нач }} \text{ хрома(VI)}$ (рис. 2).

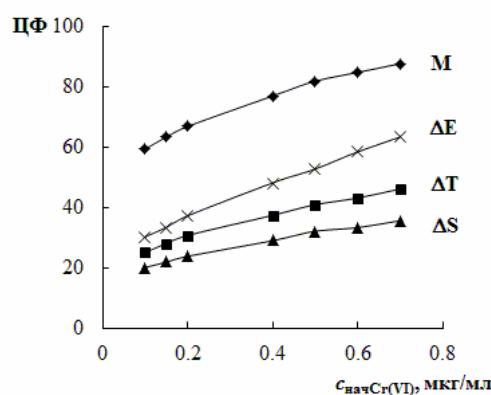


Рис. 2. Изменение величин цветометрических функций концентратов КАТ–Cr(III)–АВ–17–8 в зависимости от начальной концентрации хрома(VI)

Сравнительный анализ форм и хода полученных кривых изменения ЦФ по мере увеличения $c_{\text{ нач }} \text{ Cr(VI)}$ свидетельствует об идентичности механизма формирования адсорбционных слоёв на поверхности анионита во всем интервале исследуемых концентраций (рис. 2). Плавное изменение результирующего параметра M в зависимости от концентрации адсорбированного комплекса связано с постоянством цветового тона (ΔT) образцов и позволяет использовать их для построения тест-шкал. На основании полученных данных построен ряд значимости ЦФ, оказывающих влияние на формирование результирующего цвета концентратов: $\Delta E > \Delta T > \Delta S$. Из наиболее значимых функций для представленного ряда, а именно полное цветовое различия ΔE , с соблюдением условия $\Delta E \geq 10$ учитывали при разработке тест-шкал для экспресс-определения хрома(VI) [2].

Необходимо отметить, что тест-определение веществ в полевых условиях в варианте ИТ требует подбора таких эксплуатационных параметров, при которых момент достижения динамического равновесия в системе будет наступать за короткий промежуток времени [11,15]. Установлено, что при $d_k = 8-6$ мм, $m_c = 0,3-0,1$ г;

$d_3=0,40-0,43$ и $0,50-0,60$ мм не соблюдается постоянство гидродинамического режима в ИТ, а наиболее широкий диапазон определяемых концентраций ($0,1-0,7$ мкг/мл) наблюдается при $d_k=10$ мм, $m_c=0,5$ г, $d_3=0,43-0,50$ мм и $V_{ob}=6,0$ см³/мин. Величина функции Гуревича-Кубелки-Мунка ($F(R)$) концентратов КАТ–Cr(III)–АВ-17-8 линейно зависит от концентрации ($c_{\text{нач}}$) хрома(VI). Градуировочный график для определения Cr(VI) в виде комплекса КАТ–Cr(III) после его сорбционного концентрирования описывается уравнением $F(R)=0,8164c_{\text{нач}}+0,0604$ ($R^2=0,993$), а минимальный предел количественного определения составляет $0,1$ мкг/см³.

Изучено влияние сопутствующих хрому(VI) неорганических ионов на его определение методами СДО и ЦМ. Показано, что определению не мешает присутствие в воде ионов (мг/дм³): K⁺ – 950; Na⁺ – 900; Ca²⁺ – 60; Mg²⁺ – 36; Fe³⁺ – 14; Cr³⁺ – 110; Pb²⁺ – 29; Mn²⁺ – 25; Ni²⁺ – 30; Zn²⁺ – 35; Cu²⁺ – 23; Co²⁺ – 26; Cd²⁺ – 32; Cl⁻ – 90; NO₃⁻ – 24; SO₄²⁻ – 90. Правильность предлагаемых методик проверена при анализе модельных растворов, содержащих соответствующие неорганические ионы (табл. 1).

Известно, что при использовании тест-систем для экспресс-определения веществ относительное стандартное отклонение (S_r) может достигать 20–40% [1,2]. В нашем случае, при

визуальном детектировании аналитического сигнала величина S_r не превышает 15%, а при использовании методов СДО и ЦМ – 4,5%. Анализ данных, приведенных в табл. 1, позволяет утверждать, что предлагаемые методики определения хрома(VI) характеризуются хорошей воспроизводимостью и свободны от систематических погрешностей.

Разработанные методики апробированы при анализе сточных вод гальванопредприятий (табл. 2).

В качестве референтного метода определения концентрации хрома(VI) использовали атомно-абсорбционную спектроскопию (AAC). По данным табл. 2 можно заключить о правильности и приемлемой воспроизводимости разработанных методик. Полученные результаты исследований положены в основу ниже приведенных визуально-тестовой и сорбционно-спектроскопических (с использованием методов СДО и ЦМ) методик определения хрома(VI) в сточных водах гальванопредприятий.

Подготовка пробы к анализу

Анализируемую пробу воды объемом 250 см³ предварительно пропускают через бумажный фильтр для удаления крупных частиц, а затем через слой катионита (например, КУ-2-8) для извлечения мешающих катионов. К полученному фильтрату прибавляют 10 см³ раствора кар-

Таблица 1

Результаты определения хрома(VI) в модельных растворах сточных вод (n=5, P=0,95)

Введено Cr(VI), мг/дм ³	Визуально (тест-метод)		Спектроскопия диффузного отражения		Цветометрия	
	Найдено Cr(VI), мг/дм ³ $x \pm \Delta x$	$S_r, \%$	Найдено Cr(VI), мг/дм ³ $x \pm \Delta x$	$S_r, \%$	Найдено Cr(VI), мг/дм ³ $x \pm \Delta x$	$S_r, \%$
0,43	0,50±0,07	11,3	0,428±0,024	4,5	0,431±0,024	4,5
0,60	0,55±0,09	13,2	0,582±0,024	3,3	0,595±0,031	4,4
1,50	1,45±0,27	14,9	1,504±0,029	1,5	1,506±0,039	2,1

Таблица 2

Определение хрома(VI) в промышленных водах после его концентрирования с помощью индикаторной трубы (n=5, P=0,95)

Объект анализа	Метод определения		Найдено Cr(VI), мг/см ³ $x \pm \Delta x$	$S_r, \%$
Раствор электролита (после 1000-ого разбавления)	Предлагаемый	ТМ	75,3±4,85	5,2
		СДО	80,8±1,79	1,7
		ЦМ	81,1±2,01	2,0
	AAC		81,9±1,15	1,1
Сточная вода (первой промывной ванны гальваностока, после 1000-ого разбавления)	Предлагаемый	ТМ	3,7±0,43	9,3
		СДО	5,2±0,36	4,9
		ЦМ	5,3±0,29	4,5
		AAC	5,9±0,19	2,5

моазина ($1 \cdot 10^{-3}$ М), подкисляют серной кислотой до pH 2 и нагревают полученный раствор на водяной бане в течение 10–15 мин. После охлаждения раствора его пропускают через индикаторную трубку с анионитом АВ-17-8 в Cl^- -форме со скоростью 6,0 см³/мин. Полученный концентрат используют для полуколичественного (с помощью тест-шкалы) или количественного (методами СДО или цветометрии) определения хрома(VI).

Построение тест-шкалы и градуировочного графика для определения хрома (VI) методами СДО или цветометрии

В ряд колб вместимостью 100 см³ последовательно вносят 0,10; 1,50; 0,20; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70 см³ рабочего раствора хрома(VI) (100 мкг/см³), 4,00 см³ раствора кармоазина (502 мг/дм³). Раствором серной кислоты доводят значение pH до 2 и разбавляют бидистиллированной водой. Дальнейший ход анализа проводят описанным выше методом. При пропускании через индикаторные трубы полученных окрашенных растворов комплекса слой сорбента равномерно окрашивается в различные оттенки красно-фиолетового цвета в зависимости от содержания хрома(VI) в анализируемом водном объекте. Для полуколичественного определения концентрации хрома(VI) в анализируемой пробе используют тест-шкалу, а для количественного – градуировочный график, построенный по спектрам диффузного отражения концентратов и рассчитанных величин функции Гуревичка-Кубелки-Мунка ($F(R)$) или значений ЦФ (ΔE , ΔS , ΔT).

Выходы

Таким образом, в результате данной работы разработана индикаторная трубка на основе органополимерного анионита АВ-17-8 для определения хрома(VI) с кармоазином в сточных водах методами спектроскопии диффузного отражения или цветометрии. Предложенная индикаторная трубка также пригодна для визуально-тестового определения хрома(VI) во внелабораторных условиях. Интенсивно окрашенный анионный комплекс кармоазоната хрома(III) образуется в результате избирательной окисительно-восстановительной реакции кармоазина с хромом(VI), что обуславливает селективность данной аналитической реакции. Оптимизированы геометрические параметры индикаторной трубы и установлено, что линейность градуировочного графика для определения хрома(VI) соблюдается в интервале концентраций 0,1–0,7 мкг/см³ при навеске анионита АВ-17-8 0,5 г и диаметре колонки 10 мм. Показано, что на-

ибольший вклад в результирующий цвет оказывает функция полного цветового различия, а разработанная тест-шкала позволяет оценить содержание хрома(VI) в сточных водах на уровне ПДК. Предложенные методики успешно апробированы при анализе сточных вод гальванических производств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проблемы аналитической химии Т. 13: Внелабораторный химический анализ / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Наука, 2010. – 563 с.
2. Золотов Ю.А. Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
3. Марченко З., Бальцекас М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.
4. Кравцова Н.М. Колориметрическое определение хрома кармоазиновым методом // Труды комиссии по аналитической химии. – 1958. – Т.8. – С.161-167.
5. Єфімова І.С. 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)-нафтол-1 – редокс-реагент для фотометричного визначення ряду іонів металів у вищих ступенях окиснення: Автoref. дис... канд. хім. наук / ФХІ ім. О.В. Богатського НАНУ. – Одеса, 2010. – 16 с.
6. Karmoazin as a single redox reagent for spectrophotometric determination of Mn, Cr, Se, and V in different categories of water / A.N. Chebotarev, E.V. Raboshvil, D.V. Snigur, A.A. Polishchuk // J. Water Chem. Technol. – 2015. – Vol.37. – P.172-178.
7. Вольтамперометрическое поведение кармоазина на угольно-пастовом электроде в водных растворах / Чеботарев А.Н., Плюта К.В., Рабошвиль Е.В., Бевзюк Е.В., Снигур Д.В. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2016. – № 5-6. – С.26-30.
8. Моросанова Е.И. Азарова Ж.М., Золотов Ю.А. Индикаторные трубы для экспрессного определения железа в водах // Завод. лаб. – 2003. – Т.69. – № 7. – С.499-503.
9. Chebotarev A.N., Guzenko E.M., Snigur D.V. Indicator tubes for sorption-spectroscopic and test-determination of Cr(VI) in waters // J. Water Chem. Technol. – 2018. – Vol.40. – P.131-135.
10. Чеботарев А.Н., Гузенко Е.М. Влияние макросостава природных и сточных вод на извлечение хрома(VI) в виде его комплексов с редокс-реагентами в динамическом режиме // Вопросы химии и хим. технологии. – 2012. – Т.1. – С.114-118.
11. Цизин Г.И., Статкус М.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов в динамических условиях. – М.: Ленанд, 2016. – 480 с.
12. Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (Обзор) / А.Н. Чеботарев, Д.В. Снигур, Е.В. Бевзюк // Вестник ХНУ. Сер. 1. Химия. – 2018. – № 1. – С.10-16.

зюк, И.С. Ефимова // Методы и объекты химического анализа. – 2014. – Т.9. – №1. – С.4-11.

13. Use of a scanner and digital image-processing software for the quantification of adsorbed substances / Shishkin Yu.L., Dmitrienko S.G., Medvedeva O.M., Badakova S.A., Pyatkova L.N. // J. Anal. Chem. – 2004. – Vol.59. – No. 2. – P.102-106.

14. Линник П.Н., Набиванець Б.И. Форми міграції металлов в пресних поверхністніх водах. – Ленінград: Гидрометеоиздат, 1986. – 271 с.

15. Chebotarev A.N., Guzenko E.M., Shcherbakova T.M. Mathematical modeling in the development of indicator tubes for determining chromium(VI) in natural waters // J. Anal. Chem. – 2008. – Vol.63. – No. 2. – P.121.

Поступила в редакцію 03.09.2018

ІНДИКАТОРНА ТРУБКА ДЛЯ СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОСКОПІЧНОГО І ТЕСТ-ВІЗНАЧЕННЯ ХРОМУ(VI) В СТІЧНИХ ВОДАХ З КАРМОАЗИНОМ

O.M. Чеботарев, О.М. Гузенко, О.М. Рахлицька, Д.В. Снігур

Запропонована індикаторна трубка на основі органополімерного аніоніту AB-17-8 для визначення хрому(VI) з кармоазином в стічних водах методами спектроскопії дифузного відбиття та кольорометрії. Запропонована індикаторна трубка також придатна для візуально-тестового визначення хрому(VI) у поза лабораторних умовах. Інтенсивно забарвлений аніонний комплекс кармоазонат хрому(III) утворюється в результаті окисно-відновної реакції кармоазину з хромом(VI), що обумовлює селективність даної аналітичної реакції. Оптимізовано геометричні параметри індикаторної трубки і встановлено, що лінійність градуувального графіка для визначення хрому(VI) методами спектроскопії дифузного відбиття і кольорометрії дотримується в інтервали концентрацій 0,1–0,7 мкг/см³, наявності аніоніту 0,5 г, діаметрі колонки 10 мм і швидкості пропускання аналізованого розчину 6,0 см³/хв. Показано, що найбільший внесок в результатуючий колір надає функція повного колірного розрізнення, а розроблена кольорометрична тест-шкала дозволяє оцінити вміст хрому(VI) в стічних водах на рівні ГДК у позалабораторних (польових) умовах. Розроблені методики успішно апробовані при аналізі стічних вод гальванічних виробництв. Запропоновані методики з використанням редоксреагенту кармоазину відрізняються селективністю і чутливістю, а також простотою використання, експресністю та екологічністю.

Ключові слова: індикаторна трубка, кармоазин, хром(VI), спектроскопія дифузного відбиття, кольорометрія.

INDICATOR TUBE FOR SORPTION-SPECTROSCOPIC AND TEST DETERMINATION OF CHROMIUM(VI) IN WASTEWATER BY USING CARMOISINE

A.N. Chebotarev *, E.M. Guzenko, E.M. Rakhlytskaya, D.V. Snigur

Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, Ukraine

* e-mail: alexch@ukr.net

An indicator tube based on the organopolymer anionite AB-17-8 is proposed for the sorption-spectroscopic (diffuse reflectance spectroscopic and tristimulus colorimetric) and visual-colorimetric determination of chromium(VI) in wastewater by using carmoisine. An intensely colored anionic complex of chromium(III) carmosonate is formed as a result of the redox-reaction of carmoisine with chromium(VI) which provides the selectivity of this analytical reaction. The geometric parameters of the indicator tube are optimized and it is established that the linearity of the calibration curve for the sorption-spectroscopic determination of chromium(VI) is observed in the concentration range of 0.1 to 0.7 mg cm⁻³, anionite sample weight of 0.5 g, column diameter of 10 μm and transmission speed of the analyzed solution of 6.0 cm³ min⁻¹. It is shown that the greatest contribution to the resulting color is provided by the function of the CIE color difference. The developed test scale allows estimating the chromium(VI) content in wastewater at the maximum permissible concentration level in off-laboratory (field) conditions. The developed sorption-spectroscopic and visual-colorimetric techniques have been successfully tested in the analysis of wastewaters of electroplating industry. The proposed methods involving the use of carmoisine as a redox reagent are characterized by a high selectivity and sensitivity; they are rapid, environmental friendly and easy-to-use.

Keywords: indicator tube; carmoisine; chromium(VI); diffuse reflection spectroscopy; tristimulus colorimetry method.

REFERENCES

1. Zolotov Yu.A., *Problemy analiticheskoi khimii T. 13: Vnelerabotornyi khimicheskik analiz* [Problems of analytical chemistry. Vol. 13: Non-laboratory chemical analysis]. Nauka Publishers, Moscow, 2010. 563 p. (in Russian).
2. Zolotov Yu.A. Ivanov V.M., Amelin V.G., *Khimicheskie test-metody analiza* [Chemical test methods of analysis]. Editorial URSS Publishers, Moscow, 2002. 304 p. (in Russian).
3. Marchenko Z., Baltsezhak M., *Metody spektrofotometrii v UF i vidimoi oblasti v neorganicheskem analize* [Methods spectrophotometry in the UV and visible region in inorganic analysis]. Binom. Laboratoriya znanii Publishers, Moscow, 2007. 711 p. (in Russian).
4. Kravtsova N.M., *Kolorimetricheskoe opredelenie khroma karmoazinovym metodom* [Colorimetric determination of chromium by the carmoisine method]. Trudy Komissii po Analiticheskoi Khimii, 1958, vol. 8, pp. 161-167. (in Russian).

5. Efimova I.S., *4-sul'fo-2(4'-sul'fonaftalin-1'azo)naftol-1-redoks-reagent dl'ya fotometrichnogo vyznachenn'ya r'yadu ioniv metaliv u vyshchyh stupen'yah okysnenn'ya [4-sulfo-2(4'-sulfo-naftalin-1'-azo)naphthal-1-redox reagent for photometric determination of a number of metal ions in the highest oxidation levels]*: thesis for the degree of Candidate of Chemical Sciences, Odessa, 2010. (in Ukrainian).
6. Chebotarev A.N., Raboshvil E.V., Snigur D.V., Polishchuk A.A. Karmoazin as a single redox reagent for spectrophotometric determination of Mn, Cr, Se, and V in different categories of water. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2015, vol. 37, pp. 172-178.
7. Chebotarev A.N., Pliuta K.V., Raboshvil' K.V., Bevziuk E.V., Snigur D.V. Vol'tamperometriceskoe povedenie karmoazina na ugol'no-pastovom elektrode v vodnykh rastvorakh [Voltammetric behavior of carmoisine on carbon paste electrode in aqueous solutions]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2016, no. 5-6, pp. 26-30. (in Russian).
8. Morosanova E.I. Azarova Zh.M., Zolotov Yu.A. Indikatornye trubki dl'ya ekspressnogo opredeleniya zheleza v vodakh [Indicator tubes for the rapid determination of iron in waters]. *Zavodskaya Laboratoriya*, 2003, vol. 69, no. 7, pp. 499-503. (in Russian).
9. Chebotarev A.N., Guzenko E.M., Snigur D.V. Indicator tubes for sorption-spectroscopic and test-determination of Cr(VI) in waters. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2018, vol. 40, pp. 131-135.
10. Chebotarev A.N., Guzenko E.M. Vliyanie makrosostava prirodnykh i stochnykh vod na izvlechenie khroma(VI) v vide ego kompleksov s redoks-reagentami v dinamicheskem rezhime [The influence of the macrocomposition of natural and waste water on the extraction of chromium(VI) in the form of its complexes with redox reagents in a dynamic mode]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2012, no. 1, pp. 114-118. (in Russian).
11. Cizin G.I., Statkus M.A., *Sorbtionnoe kontsentrirovaniye mikrokompONENTOV v dinamicheskikh usloviyakh* [Sorption pre-concentration of microcomponents in dynamic conditions]. Lenand Publishers, Moscow, 2016. 480 p. (in Russian).
12. Chebotarev A.N., Snigur D.V., Bevziuk K.V., Efimova I.S. Analiz tendentsii razvitiya metoda khimicheskoi tsvetometrii (obzor) [The trends analysis of chemical chromaticity method evolution (a review)]. *Methods and Objects of Chemical Analysis*, 2014, vol. 9, no. 1, pp. 4-11. (in Russian).
13. Shishkin Yu.L., Dmitrienko S.G., Medvedeva O.M., Badakova S.A., Pyatkovka L.N. Use of a scanner and digital image-processing software for the quantification of adsorbed substances. *Journal of Analytical Chemistry*, 2004, vol. 59, pp. 102-106.
14. Linnik P.N., Nabivanec B.I., *Formy migratsii metallov v presnykh poverkhnostnykh vodakh* [The forms of migration of metals in surface waters]. Gidrometeoizdat Publishers, Leningrad, 1986. 271 p. (in Russian).
15. Chebotarev A.N., Guzenko E.M., Shcherbakova T.M. Mathematical modeling in the development of indicator tubes for determining chromium(VI) in natural waters. *Journal of Analytical Chemistry*, 2008, vol. 63, pp. 121.