

УДК 543.4: 54.412.2

ОПТИЧЕСКИЕ И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФОРМ СУЛЬФАТА, ХЛОРИДА, ФОРМИАТА И АЦЕТАТА ХРОМА(III)

В.М. Иванов, Я.И. Щербакова, В.Н. Фигуровская

(кафедра аналитической химии; e-mail: mvonavi@mail.ru)

Изучены условия образования и спектры светопоглощения растворов хрома(III), полученных восстановлением сульфитом натрия, аскорбиновой кислотой или пероксидом водорода растворов хрома(VI). Растворы имеют максимумы светопоглощения при 410–420 и 560–580 нм и молярные коэффициенты поглощения от 17 до 80. Изучены цветометрические функции указанных форм хрома(VI) и показано, что они выше на 1–1,5 порядка молярных коэффициентов поглощения. Во всех случаях желтизна максимальна.

Ключевые слова: *дихромат-ионы, хром(III), оптические и цветометрические характеристики, аскорбиновая кислота, сульфит натрия, пероксид водорода.*

Определение хрома(III) оптическими, электрохимическими и титриметрическими методами требует тщательного соблюдения продолжительности контакта компонентов ввиду чрезвычайной инертности акваионов хрома(III), зависящей от кислотности среды и температуры реакции. Чувствительность этих методов невысока, однако их целесообразно применять для определения основы-хрома в ряде природных и промышленных объектов, не пользуясь длительными гравиметрическими методами, которые для определения в форме соединений хрома(III) используют крайне редко. Напротив, соединения хрома(VI), особенно в форме дихроматов, очень лабильны, и их используют для фотометрического и кинетического определения хрома(VI), хотя у этих методов низкая селективность, а сами реагенты неустойчивы при хранении. Перспективным представляется вариант использования реакций восстановления хрома(VI) в присутствии неорганических или органических реагентов для повышения экспрессности и селективности определения, а для повышения чувствительности целесообразно применять современные варианты молекулярной спектроскопии – твердофазную спектроскопию, диффузное отражение и цветометрию.

Цель данной работы – изучение условий образования, фотометрических и цветометрических характеристик растворов хрома(III) на фоне сульфата, хлорида, формиата и ацетата в качестве реагентов и сопоставление чувствительности изученных вариантов определения.

Экспериментальная часть

Растворы. Исходный раствор хрома (2,0 мг/мл) готовили растворением в воде точной навески высушенного $K_2Cr_2O_7$ («х.ч.»). В качестве восстановителей использовали 0,3 М раствор Na_2SO_3 , 1%-й раствор аскорбиновой кислоты и 6%-й раствор H_2O_2 . В качестве аналитических реагентов использованы растворы серной, соляной, муравьиной и уксусной кислот с их натриевыми солями с переменной концентрацией протонов, но с постоянной общей концентрацией аниона. Исходные реагенты имели квалификацию не ниже «ч.д.а».

Аппаратура. Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре «Hitachi U-2900» ($l = 1$ см). Оптическую плотность измеряли на фотометре КФК-3-01 ($l = 1$ см), цветометрические функции определяли на колориметре «Спектротон» (ОКБА «Химавтоматика», г. Чирчик) ($l = 0.5$ см). Значение pH растворов контролировали стеклянным электродом ЭСЛ-43-07 на универсальном иономере ЭВ-74. Измеряли цветометрические функции: X , Y , Z – координаты цвета в системе XYZ; L , A , B – координаты цвета в системе CIELAB; L , S , T – светлоту, насыщенность и цветовой тон соответственно; W – показатель белизны; G – показатель желтизны.

Методика. В мерные колбы емкостью 25 мл вводили стандартный раствор $K_2Cr_2O_7$, необходимые количества растворов серной, соляной, муравьиной или уксусной кислот, создавали необходимую кислотность, вводили раствор восстановителя, разбавляли до мет-

ки водой и через определенное время контролировали рН и снимали спектры светопоглощения, измеряли оптическую плотность или цветометрические характеристики.

Расчеты. Молярные коэффициенты поглощения форм хрома(III) рассчитывали методом наименьших квадратов с использованием компьютерной программы Origin 6.0. Молярные коэффициенты цветометрических функций рассчитывали по аналогии с молярными коэффициентами поглощения в диапазоне линейности функции при переменной концентрации хрома ($l = 0,5$ см).

Результаты и их обсуждение

Влияние природы восстановителя. Хром(VI) в растворах является сильным окислителем ($E^0 = 1,33$ В) [1]. Хотя в реакции восстановления участвуют 14 протонов, формальный потенциал пары Cr(VI)/Cr(III) изменяется в интервале рН 0–6 от 1,33 до 0,97 В, т.е. Cr(VI) остается сильным окислителем. Судя по данным [2], в этом диапазоне рН и оптическая плотность растворов $Cr_2O_7^{2-}$ практически постоянны. Выбранные восстановители имеют стандартные потенциалы $-0,17$ В (Na_2SO_3); 0,326; 0,185 и $-0,12$ В (аскорбиновая кислота) при рН 1,05; 7,00 и 8,70 соответственно) [3, 4]. Формальные потенциалы изменяются от $-0,17$ до $-0,64$ В у Na_2SO_3 при рН 0–4, от 0,47 до 0,92 В у H_2O_2 при рН 0–5. Это значит, что при рН < 5 оптимальными восстановителями могут быть Na_2SO_3 или аскорбиновая кислота, но не H_2O_2 . В табл. 1 для примера приведено влияние количества восстановителя на оптическую плотность системы Cr(VI)–Cr(III) в среде 0,2 М серной кислоты при концентрации хрома 25 мг в 25 мл.

Завышенную оптическую плотность при начальной концентрации восстановителей можно объяснить их недостатком и поглощением невосстановленного дихромата. Указанные зависимости изучены для всех реагентов и учтены при приготовлении растворов. Во всех случаях равновесие устанавливается быстрее, чем за 30 мин, восстановление наиболее гладко протекает в присутствии аскорбиновой кислоты, хуже – в присутствии Na_2SO_3 (выделяются пузырьки SO_2 , и может меняться рН системы), наименее пригоден H_2O_2 . В связи с этим растворы после введения всех компонентов разбавляли водой до метки, оставляли на 30 мин, а затем измеряли значение рН и оптический сигнал. Важно отметить, что растворы хрома(VI)

Таблица 1

Влияние содержания восстановителя на оптическую плотность растворов хрома(III) в среде 0,2 М H_2SO_4

Восстановитель и его объем, мл	Длина волны, нм	<i>A</i>
0,3 М Na_2SO_3 :2,0	420	0,516
	3,0	0,227
	4,0	0,211
	5,0	0,207
	6,0	0,213
	7,0	0,202
	1%-я аскорбиновая кислота 2,0	410
3,0		0,421
4,0		0,248
5,0		0,254
6,0		0,250
6%-й H_2O_2 :3,0	410	0,207
	4,0	0,200
	6,0	0,196
	8,0	0,194
	10,0	0,195

после полного восстановления имеют постоянную оптическую плотность, зависящую от изученного восстановителя.

Влияние рН изучали в диапазоне 1–5 (H_2SO_4), 0,8–3,0 (HCl), 0,7–3,2 (HCOOH) и 3,5–6,7 (CH_3COOH) в обоих максимумах поглощения. Вид кривых подобен – довольно широкое плато при низких значениях рН, подъем и снова плато. Оптические плотности для разных кислот при оптимальных значениях рН могут сильно различаться в зависимости от восстановителя и реагента. Для примера в табл. 2 показано влияние величины рН на оптическую плотность системы в присутствии серной или соляной кислот, а на рис. 1, 2 эта зависимость представлена для растворов в присутствии HCOOH и CH_3COOH соответственно. Во всех примерах восстановитель – аскорбиновая кислота.

Спектры поглощения. Хотя оптические характеристики и оптимальные условия для всех реагентов различаются, спектры во всех случаях идентичны – они имеют два максимума: около 410–420 и 570–580 нм с минимумом при 490–500 нм. Оптическая плотность во всех максимумах примерно одинакова. На рис. 3, 4 приведены спектры раство-

Т а б л и ц а 2

Влияние кислотности и природы кислоты на оптическую плотность $1,15 \times 10^{-2}$ М растворов хрома в присутствии аскорбиновой кислоты

На фоне $H_2SO_4 + Na_2SO_4$			На фоне $HCl + NaCl$		
pH	$A(420)$	$A(580)$	pH	$A(420)$	$A(590)$
0,94	0,252	0,220	0,80	0,275	0,216
1,04	0,249	0,222	0,88	0,257	0,191
1,16	0,258	0,228	0,92	0,278	0,218
1,32	0,260	0,234	1,00	0,277	0,206
1,47	0,272	0,243	1,05	0,301	0,235
1,64	0,278	0,249	1,24	0,294	0,230
1,86	0,274	0,247	1,33	0,302	0,234
2,11	0,279	0,248	1,65	0,302	0,233
2,60	0,314	0,275	2,04	0,450	0,245
3,52	0,555	0,339	3,00	1,073	0,315
5,85	0,978	0,406	5,70	1,703	0,349

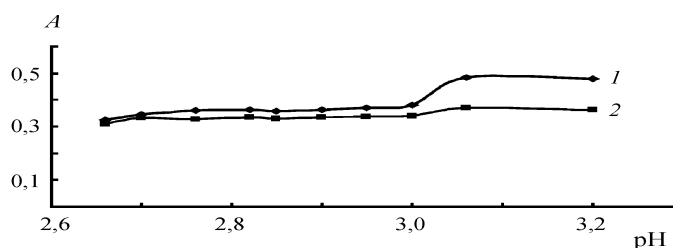


Рис. 1. pH-кривые для $1,15 \times 10^{-2}$ М растворов хрома(VI) в присутствии аскорбиновой кислоты на фоне муравьиной кислоты: 1 – $A(420)$, 2 – $A(570)$

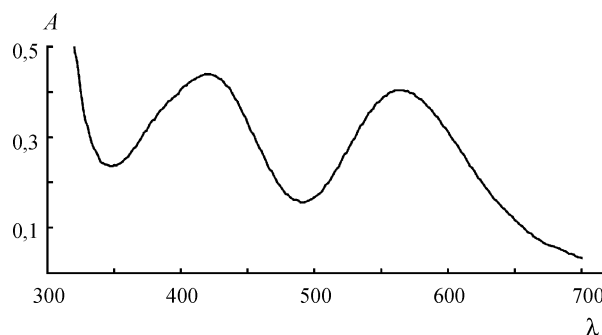


Рис.3. Спектр поглощения $1,15 \times 10^{-2}$ М растворов хрома(VI) на фоне $0,16$ М H_2SO_4 (pH 1,15) в присутствии $0,24$ М аскорбиновой кислоты

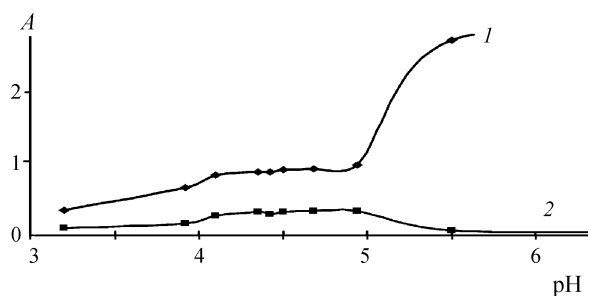


Рис. 2. pH-кривые для $1,15 \times 10^{-2}$ М растворов хрома(VI) в присутствии аскорбиновой кислоты на фоне уксусной кислоты: 1 – $A(410)$, 2 – $A(580)$

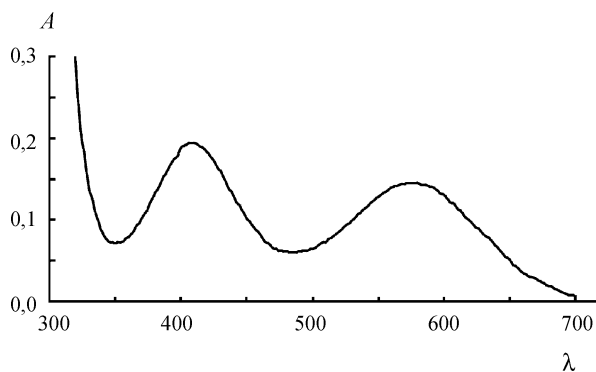


Рис.4. Спектр поглощения $1,15 \times 10^{-2}$ М растворов хрома(VI) на фоне $0,16$ М HCl (pH 0,95) в присутствии $0,24$ М аскорбиновой кислоты

Таблица 3

Молярные коэффициенты поглощения хрома в изученных системах

Система	Параметр	Восстановитель		
		Na ₂ SO ₃	аскорбиновая кислота	H ₂ O ₂
Cr(VI) + H ₂ SO ₄	ε	20,2 ± 0,4 (420)	21,9 ± 0,6 (410)	20,4 ± 0,4 (420)
	ε	20,7 ± 0,1 (580)	19,4 ± 0,41 (570)	17,9 ± 0,5 (590)
	pH	0,7	1,0	1,1
Cr(VI) + HCl	ε	20,4 ± 0,8 (420)	24,5 ± 0,6 (420)	18,9 ± 0,4 (420)
	ε	20,8 ± 0,5 (590)	19,8 ± 0,9 (580)	14,4 ± 0,5 (590)
	pH	1,2	1,0	0,9
Cr(VI) + HCOOH	ε		38,8 ± 1,8 (420)	
	ε		32,4 ± 1,8 (570)	
	pH		3,5	
Cr(VI) + CH ₃ COOH	ε	27,1 ± 1,9 (410)	50,0 ± 2,1 (420)	80,2 ± 3,5 (420)
	ε	31,5 ± 0,5 (580)	39,3 ± 0,8 (570)	33,8 ± 1,4 (580)
	pH	3,9	3,8	0,9

Примечания. В скобках приведена длина волны.

Таблица 4

Уравнения зависимостей цветометрических функций от концентрации хрома в среде муравьиной кислоты

Функция	Уравнение	Функция	Уравнение
R (420)	-35,045C + 1,123	A	23,06C - 0,1835
R (570)	-32,056C + 1,114	B	-39,777C + 0,158
X	-258472C + 10750	S	37,645C - 0,0588
Y	-264634C + 10973	T	95673C + 1349
Z	492350C - 315,2	W	95673C + 1349
L	-120475C + 10483	G	-68,063C + 0,5136

Примечание. В колбу емкостью 25 мл введено 5–25 мг Cr(VI), 5 мл 1 М HCOOH и 8 мл 1%-й аскорбиновой кислоты, pH 2,6.

Таблица 5

Уравнения зависимостей цветометрических функций от концентрации хрома в среде уксусной кислоты в присутствии различных восстановителей

Функция	Na ₂ SO ₃	АК	H ₂ O ₂
R (1)	-16,779C + 0,7999 (410)	-18,498C + 0,6485 (410)	-22,32C + 0,5276 (420)
R (2)	-20,578C + 0,8169 (580)	-18,524C + 0,722 (580)	-26,353C + 0,8585 (580)
X	-1601,7C + 80,817	-1612C + 73,695	-2316,9C + 81,866
Y	-1618,1C + 83,05	-1655,8C + 76,09	-2355,9C + 85,042
Z	-1375,7C + 96,942	-1892,7C + 86,725	-2787,7C + 84,724
L	-835,85C + 93,593*	-1110,1C + 92,695	-1331,4C + 95,48
A	-60,354C - 1,132*	-15,989C - 1,735	39,022C - 4,176*
B	-449,27C + 1,273	-18,771C + 2,242	132,67C + 11,844*
S	423,31C - 0,4574	-0,9229C + 2,8075	92,872C + 12,645*
T	2952,7C + 202,17	545,96C + 126,95	-319,98C + 109,47*
W	-915,45C + 93,875	-1104,3C + 92,43	-1157,9C + 88,805
G	-1165,5C + 3,07	-36,592C + 3,7025	801,77C + 16,356
Объем раствора 25 мл	pH 3,9 5–25 мг Cr 5 мл 1 М CH ₃ COOH 7 мл 0,6 М Na ₂ SO ₃	pH 3,8 10–50 мг Cr 5 мл 1 М CH ₃ COOH 8 мл 3%-й аскорбиновой кислоты	pH 0,9 5–25 мг Cr, 5 мл 1 М CH ₃ COOH 10 мл 6%-го H ₂ O ₂

* Зависимость нелинейна.

ров хрома(III), полученных при восстановлении аскорбиновой кислотой в присутствии H₂SO₄ или HCl соответственно. Длины волн максимумов светопоглощения для каждой системы выбраны как характеристические для выбора оптимальных условий во всех системах.

Градуировочные графики построены для всех систем по кислотам при оптимальном pH и восстановлении всеми изученными восстановителями. Все растворы подчиняются закону Бера в диапазоне содержания хрома 7,5–40 мг/25 мл в обоих миниму-

мах светопоглощения. Молярные коэффициенты поглощения невелики, но заметно отличаются для разных восстановителей, а также реагентов (табл. 3). Из всех реагентов наиболее чувствительна CH₃COOH, а минеральные кислоты сравнимы по чувствительности. Молярные коэффициенты поглощения для системы Cr(VI) + CH₃COOH в присутствии H₂O₂ аномально высоки, но это пока объяснить нельзя.

Цветометрические характеристики системы в среде муравьиной кислоты и при оптимальном восстановителе (аскорбиновой кислоте) приведены в

табл. 4, а для среды уксусной кислоты в присутствии всех изученных восстановителей – в табл. 5.

Как и предполагалось, молярные коэффициенты поглощения изученных форм хрома ниже молярных коэффициентов цветометрических функций. Последние многочисленнее по числу и более информативны для

каждой системы. В дальнейшем для определения хрома в растворах перспективно применять цветометрию. В качестве восстановителя целесообразнее использовать аскорбиновую кислоту, а в качестве исходной формы перед комплексообразованием использовать хром(VI).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М., 1979.
2. Иванов В.М., Фигуровская В.Н., Щербаклова Я.И. // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2011. 52. С. 413.
3. Мугинова С.В. Методические указания к курсу аналитической химии для студентов 1-го курса. М., 2007. С. 31.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1965.

Поступила в редакцию 20.05.2011

OPTICAL AND CHROMATICITY CHARACTERISTIC OF THE ANALYTICAL FORMS SOLUTIONS SULPHATE, CLORIDE, FORMATE AND ACETATE OF CHROMIUM (III)

V.M. Ivanov, J.I. Schcherbakova, V.N. Gigurovskaya

(Division of Analytical Chemistry)

The conditions of formation and spectra absorption of solutions chromium (III), received by reduction sulfate sodium, ascorbic acid or hydrogen peroxide of solutions chromium(VI) are investigated. The solutions have maxima absorption at 410–420 and 560–580 nm and molar coefficients absorption from 17 up to 80. Are investigated chromaticyc function of the specified forms chromium(VI) and is shown, that they are higher on 1–1,5 about in comparison with molar coefficients absorption. In all cases the yellowness is maximal.

Key words: *chromium(VI, III), reductants, complexation, optical and chromaticity characteristics.*

Сведения об авторах: *Иванов Вадим Михайлович* – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (mvonavi@mail.ru); *Щербаклова Яна Игоревна* – студентка химического факультета МГУ; *Фигуровская Валентина Николаевна* – науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук.