

УДК 543.062:546.56

СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА

Н.А. Софьина, М.К. Беклемишев, А.Л. Капанадзе, И.Ф. Долманова

(кафедра аналитической химии, mkb@analyt.chem.msu.ru)

Показана возможность определения микрограммовых количеств хрома(III) и хрома(VI) сорбционно-каталитическим методом при проведении катализируемых хромом реакций окисления *o*-дианизидина пероксидом водорода или персульфатом на бумажных носителях и кремнеземе. При проведении индикаторных процессов на сорбентах стабилизируется зеленый промежуточный продукт окисления *o*-дианизидина, что позволило разработать визуальные тест-методики обнаружения и определения хрома(III) и хрома(VI). Отмечено повышение селективности определения хрома сорбционно-каталитическим методом по сравнению с его определением каталитическим методом в растворах.

Одним из новых направлений в области кинетических методов анализа является создание гибридного сорбционно-каталитического метода, заключающегося в проведении каталитических индикаторных реакций непосредственно на сорбентах и сочетающего высокую чувствительность каталитического метода с селективностью сорбционного выделения. К настоящему времени опубликовано небольшое число работ, посвященных сорбционно-каталитическому методу определения ионов металлов [1–5]. Целью данного исследования было дальнейшее изучение возможностей и областей применения нового гибридного метода и разработка методик определения хрома при проведении индикаторных каталитических реакций непосредственно на носителях.

Определение хрома интересно тем, что хром в растворе может выступать катализатором в окислительно-восстановительных реакциях в разных степенях окисления (III и VI); для него известно не такое большое, как для других металлов, число методик определения каталитическим методом; кроме того, хром является токсичным элементом-загрязнителем, потребность в определении которого существует в химическом анализе.

Экспериментальная часть

В работе использовали растворы хрома(III) и хрома(VI) с содержанием 0,1 мг/мл, приготовленные из $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (“ч.д.а.”) и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ б.в. (“х.ч.”) растворением точных навесок в дистиллированной воде или растворах хлористоводородной кислоты. Растворы с более низким содержанием хрома получали ежедневно разбавлением исходных растворов дистиллированной водой или растворами хлористоводородной кислоты. *o*-Дианизидин “ч.” был перекристаллизован из этанола; его растворы готовили каждые два дня растворе-

нием точной навески препарата в этаноле. В работе использовали пероксид водорода “ос.ч.”. Точная концентрация исходного пероксида водорода устанавливалась перманганатометрически. Раствор персульфата аммония (“х.ч.”) готовили растворением точной навески в дистиллированной воде. Все растворы меньшей концентрации готовили разбавлением водой исходных растворов. Использовали этанол гидролизный, дистиллированную воду, полученную однократной перегонкой водопроводной воды в дистилляторе ДЭ-4-2М, и дистиллированную воду, дополнительно пропущенную через катионо- и анионообменники. В качестве носителей изучали кремнезем в виде пластинок для тонкослойной хроматографии (“Сорбфил”, АО “Сорбполимер”, Краснодар; диаметр частиц 5–17 мкм, связующее вещество – золь кремневой кислоты). Изучались также бумажные фильтры без дополнительных привитых групп марки III (из целлюлозы, с удельной массой 160 г/м² и толщиной 250 мкм, по ТУ ОП 13-7310005-20-83 с содержанием железа не более 10, меди – 4, марганца – 0,2 мг/кг). Фильтры были предоставлены д.х.н. В.М. Островской (ИОНХ им.Н.С. Курнакова). Сорбенты на основе фильтровальной бумаги (ФБ) представляли собой диски беззольного фильтра (“синяя лента”) диаметром 2,5 см. В работе применяли кварцевую, полиэтиленовую и стеклянную посуду, которую очищали концентрированной азотной кислотой и тщательно промывали дистиллированной водой.

Для измерения коэффициента отражения образцов пластинок кремнезема и фильтровальной бумаги использовали портативный рефлектометр “Эконикс-Эксперт”. При изучении реакций окисления *o*-дианизидина контроль скорости реакции вели по образованию зеленого продукта на светодиоде с длиной волны 660 нм. К анализируемой поверхности прикладывали трубку светодиода, снимали показания прибора

(I , Вольт) через определенный промежуток времени и рассчитывали коэффициент отражения X как $(I - I_{\text{черн}}) / (I_{\text{бел}} - I_{\text{черн}})$, где $I_{\text{бел}}$ и $I_{\text{черн}}$ – показания в случае белого и черного тела соответственно. В качестве аналитического сигнала (ΔX) использовали разность коэффициентов отражения, полученных при проведении некаталитической и каталитической реакций при фиксированном времени. Электронные спектры поглощения получали на спектрофотометре фирмы “Shimadzu”. Для нанесения аликвот растворов на носители использовали микродозаторы типа “Eppendorf”. Значения рН растворов измеряли с помощью иономера универсального “ЭВ-74” с точностью $\pm 0,02$.

Методика проведения реакции окисления *o*-дианизида персульфатом в растворе. При изучении спектров поглощения растворы реагентов смешивали в градуированной пробирке с притертой пробкой объемом 5 мл в следующей последовательности: 2,4 мл раствора хлористоводородной кислоты 0,03 М (чтобы общий объем раствора составлял 3 мл), 0,2 мл раствора хрома(VI) (10 мкг/мл) или раствора хлористоводородной кислоты (0,03 М), 0,2 мл раствора персульфата аммония (0,1 или 0,01 М), 0,2 мл раствора *o*-дианизида (0,02 М). После добавления *o*-дианизида содержимое пробирки перемешивали, одновременно включали секундомер и переносили раствор в кювету спектрофотометра ($l = 1$ см), через 1 или 15 мин после смешения растворов измеряли оптическую плотность при длинах волн от 300 до 800 нм относительно воды.

Методика проведения реакций на поверхности носителей. В середину бумажного фильтра или пластинки кремнезема с помощью микродозатора в выбранном порядке наносили аликвоты (5 мкл на ФБ, 2 или 5 мкл на SiO_2) растворов. Более подробно порядок нанесения реагентов и их оптимальные концентрации описаны в разделах, посвященных определению ионов металлов. После нанесения каждого реагента, кроме последнего, сорбент высушивали, в момент нанесения последнего реагента (*o*-дианизида) включали секундомер и измеряли коэффициенты отражения через фиксированное время, выбранное индивидуально для каждой индикаторной реакции и каждого носителя после изучения кинетики процессов.

Проведение измерений отражения продуктов на бумажных фильтрах требовало выяснения основного источника погрешностей. С этой целью через фиксированное время измеряли коэффициент отражения бумажных фильтров, на которых были проведены индикаторные реакции. Была измерена приборная погрешность I (один образец измеряли 5 раз в одном положении), погрешность II, связанная с неравномерностью окрашивания фильтра (один образец измеряли 4 раза при разных углах поворота светодиода вокруг своей оси), и

погрешность III – методики в целом (измеряли 3 разных образца, каждый в одном положении). Полученные значения s_r приведены в табл. 1, где показано, что погрешности, связанные с работой прибора и неравномерностью окраски фильтра, не превышают погрешности параллельных определений на разных фильтрах (погрешности III), что позволяет измерять каждый образец только в одном положении.

Обсуждение результатов

В качестве реакций, катализируемых ионами хрома, были выбраны реакции окисления *o*-дианизида (*o*-Д) пероксидом водорода и персульфатом. Использование пероксида водорода в качестве окислителя интересно тем, что в данной реакции каталитическое действие проявляют как хром(III), так и хром(VI). Но так как пероксид водорода, представляющий собой раствор, малоустойчивый во времени, неудобен для использования при создании тест-методик, то была изучена также реакция окисления *o*-дианизида персульфатом, которую катализирует только хром(VI) [6–9].

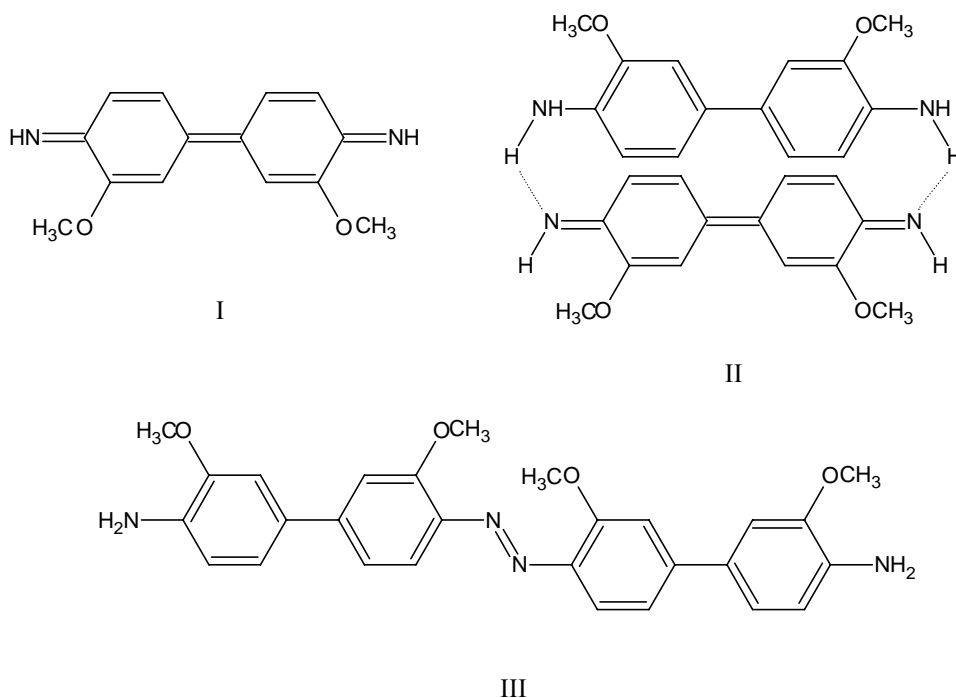
В литературе [10, 11] имеются сведения о том, что окисление *o*-дианизида пероксидом водорода проходит через хинондиимин I (см. схему) и промежуточное соединение зеленого цвета, которому приписана мерихиноидная структура II ($\lambda_{\text{макс}}$ 386 и 704 нм). Появление полосы поглощения при 704 нм, возможно, является признаком образования комплекса с переносом заряда. При рН > 3,7 происходит образование стабильного продукта окисления *o*-дианизида – бисазодифенила III розово-коричневой окраски ($\lambda = 453\text{--}475$ нм), который образуется, по предположению авторов, в результате конденсации двух молекул хинондиимина.

Авторами работ [12, 13] показано, что в случае окисления *o*-дианизида пероксидом водорода и персуль-

Т а б л и ц а 1

Погрешности (s_r) измерения коэффициента отражения пятна (I – погрешность прибора; II – погрешность, связанная с неравномерностью окраски пятна; III – погрешность методики). Оптимальные условия проведения реакций: рН 1,78, Cr(VI) 10 мкг/мл, персульфат 0,1 М, *o*-дианизидин 0,02 М; рН 4,5, Cr(III) или Cr(VI) 10 мкг/мл, пероксид 8,8 М, *o*-дианизидин 0,02 М

Индикаторная реакция	I ($n = 5$)	II ($n = 4$)	III ($n = 3$)
<i>o</i> -Дианизидин–Cr(VI)– $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	0,01	0,01	0,04
<i>o</i> -Дианизидин–Cr(III)– H_2O_2	0,03	0,10	0,22
<i>o</i> -Дианизидин–Cr(VI)– H_2O_2	0,01	0,02	0,05

Продукты окисления *o*-дианизидина

фатом каталитически активной частицей является хром(V).

При выборе сорбентов рассматривали носители разных типов: неорганические (оксиды металлов, кремнеземы) и органические высокомолекулярные (бумаги, микрокристаллическая целлюлоза, полистирол, пенополиуретаны). Требовалось выбрать носители, на которых индикаторная реакция протекала бы воспроизводимо и с максимальной, но удобной для измерения скоростью. Что касается природы основы и формы сорбента (плоскостная, насыпная и т.п.), их выбирали с позиций удобства применения, доступности и дешевизны. В итоге было решено остановиться на плоскостных носителях и использовать кремнезем в виде пластинок для ТСХ и фильтровальную бумагу.

Определение хрома (VI) с использованием реакции окисления *o*-дианизидина персульфатом аммония, проводимой на носителях. Реакцию окисления *o*-дианизидина персульфатом аммония проводили на пластинках для ТСХ с кремнеземом на алюминиевой подложке и на фильтровальной бумаге без дополнительных привитых групп.

Предварительно были сняты спектры продуктов данной реакции, проводимой в растворе, при рН, соответствующем рН проведения реакции на носителе, и при различных концентрациях персульфата аммония. Показано, что в условиях, максимально приближенных к условиям проведения реакции на носителе, в растворе

получается только продукт розовато-коричневого цвета ($\lambda=453-475$ нм), а продукт зеленого цвета ($\lambda = 386,704$ нм) удается получить лишь при заметном снижении соотношения количества окислителя и *o*-дианизидина ($\ll 5:1$). На бумажном носителе и SiO_2 продукт зеленого цвета наблюдается при всех изученных соотношениях концентраций окислителя и восстановителя, не превышающих 5:1; этот продукт сохраняется в течение нескольких часов (до 10 ч), и только приблизительно через сутки образуется продукт розовато-коричневого цвета. То, что в одинаковых условиях в растворе и на сорбенте получаются разные продукты и стабилизируется зеленый продукт, по всей видимости, связано с замедлением реакции на сорбентах, что свидетельствует о вкладе носителя в процесс протекания каталитической реакции. На основании проведенного исследования наблюдение за скоростью реакции на носителях вели по образованию зеленого продукта ($\lambda = 386,704$ нм).

Было показано, что зависимости коэффициента отражения сорбента от времени в катализируемой хромом(VI) реакции окисления *o*-дианизидина персульфатом на ФБ и SiO_2 имеют вид кривых, выходящих на плато; интенсивность окраски становится практически постоянной через 1,5–2 мин после начала реакции, поэтому скорость характеризовали методом фиксированного времени, измеряя коэффициент отражения X_3 через 3 мин после начала реакции. В качестве аналитического сигнала использовали величину $\Delta X_3 \equiv X_3^{6\text{e}3\text{Cr}} - X_3^{\text{Cr}}$.

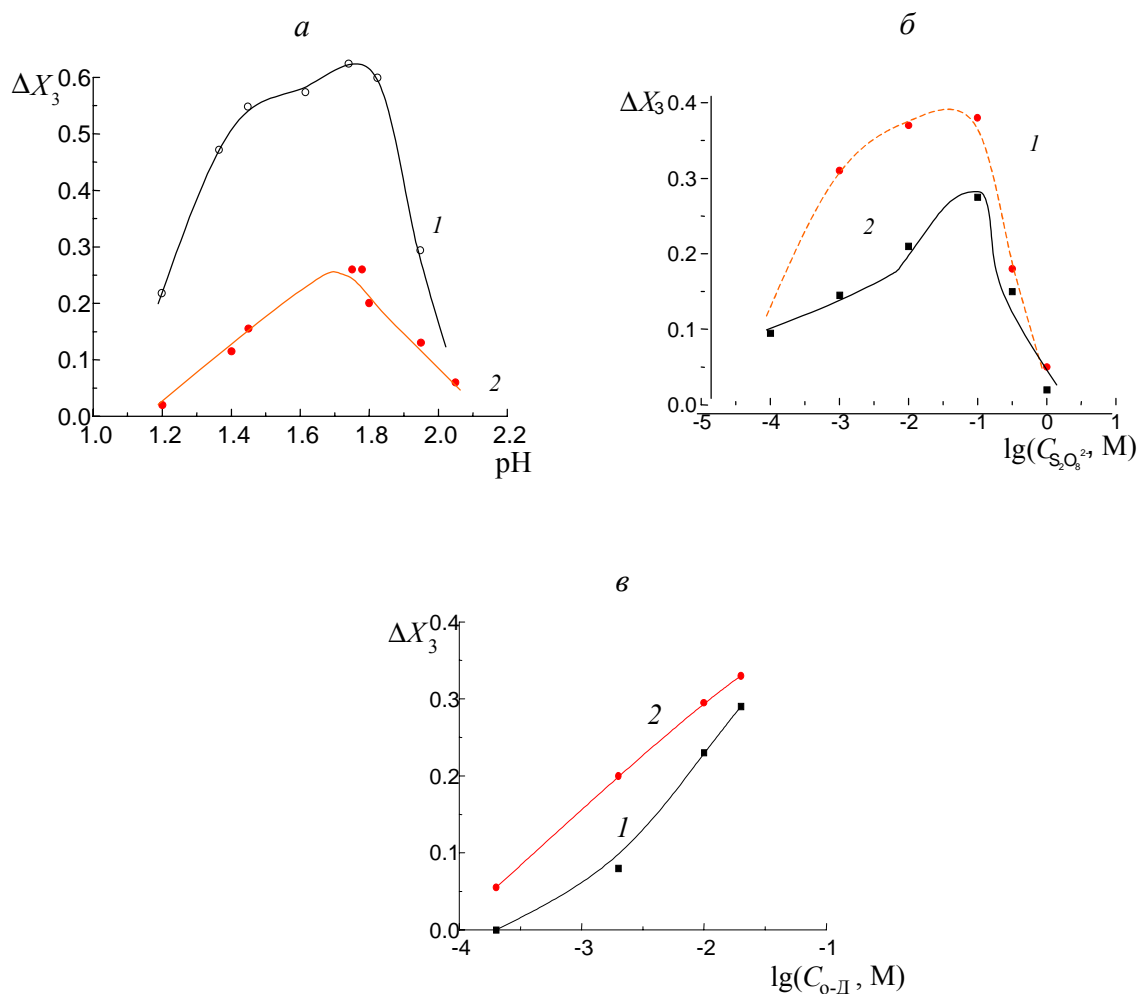


Рис. 1. Зависимость скорости реакции *o*-дианизидин – Cr(VI) – $S_2O_8^{2-}$ от: pH (а); концентрации персульфата (б); концентрации *o*-дианизида (в): 1 – на SiO_2 ; 2 – на ФБ. Условия проведения реакции: аликвота 5 мкл; а – $S_2O_8^{2-}$ 0,1 М, Cr(VI) 20 мкг/мл, *o*-дианизидин 0,02 М; б – Cr(VI) 20 мкг/мл, *o*-дианизидин 0,02 М, pH 1,78; в – $S_2O_8^{2-}$ 0,1 М, Cr(VI) 20 мкг/мл, pH 1,78

Прежде всего была изучена зависимость величины скорости реакции от порядка нанесения реагентов. Оптимальными оказались следующие порядки нанесения реагентов: растворы хрома (VI), персульфата, *o*-дианизида или растворы персульфата, хрома (VI), *o*-дианизида. Обычно во всех исследованиях использовали вариант пипетирования. Для этого на носитель с помощью микродозатора наносили по 5 мкл растворов изучаемых концентраций хрома (VI) или хлористоводородной кислоты, персульфата аммония и *o*-дианизида.

Для выяснения оптимальных условий проведения индикаторной реакции были изучены зависимости скорости индикаторной реакции от концентраций реагирующих веществ и pH среды (рис. 1).

Известно, что в растворе зависимость скорости реакции от pH имеет максимум в кислой области при pH 1,3–1,7. При перенесении реакции на сорбент (ФБ или SiO_2) оптимальная область pH существенно сужается: pH 1,7–1,8. Вся дальнейшая оптимизация условий проведена при pH 1,78.

Показано, что при проведении реакции на сорбенте оптимальные концентрации реагирующих веществ существенно повышаются по сравнению с раствором: например, на SiO_2 концентрация *o*-дианизида повышается с $3,6 \cdot 10^{-4}$ М до 0,02 М, на $S_2O_8^{2-}$ – с $1 \cdot 10^{-4}$ М до 0,1 М; это связано с замедлением индикаторной реакции матрицей носителя.

Оптимальные условия проведения реакции в растворе и на обоих носителях суммированы в табл. 2.

В найденных оптимальных условиях разработаны методики определения хрома(VI) на ФБ и SiO_2 . На фильтровальной бумаге наблюдалась лучшая воспроизводимость методик определения хрома(VI), поэтому приводится методика определения хрома(VI) на ФБ; этот носитель был выбран и для оценки правильности определения хрома (VI).

Методика определения хрома (VI) с инструментальным контролем скорости. На фильтровальную бумагу наносят в определенной последовательности с помощью микродозатора по 5 мкл растворов реагентов:

Т а б л и ц а 2

Оптимальные условия проведения реакций *o*-дианизидин – Cr(VI) – S₂O₈²⁻
и *o*-дианизидин – Cr(III) – H₂O₂

	pH	C _{окислителя} , М	C _{о-д} , М
Реакция <i>o</i> -дианизидин – Cr(VI) – S ₂ O ₈ ²⁻			
Раствор	1,3–1,7	1,0·10 ⁻⁴	3,6·10 ⁻⁴
ФБ	1,7–1,8	1,0·10 ⁻¹	1,0·10 ⁻¹
SiO ₂	1,7–1,8	1,0·10 ⁻¹	2,0·10 ⁻²
Реакция <i>o</i> -дианизидин – Cr(III) – H ₂ O ₂			
Раствор	3,0–3,5	4,0·10 ⁻¹	4,5·10 ⁻⁴
ФБ	4,3–5,8	8,8	2,0·10 ⁻²
SiO ₂	4,5	8,7·10 ⁻²	2,0·10 ⁻²

0,1 М S₂O₈²⁻, раствор хрома(VI) или анализируемый раствор, 0,02 М *o*-дианизида. После добавления каждого реагента, кроме *o*-дианизида, фильтр высушивают потоком воздуха, в момент нанесения *o*-дианизида включают секундомер и измеряют коэффициент отражения пятна через 3 мин после начала реакции. Разница коэффициента отражения продуктов реакции в отсутствие хрома(VI) и в реакции с хромом(VI) была использована в качестве аналитического сигнала. Градуировочный график был построен в координатах ΔX₃ – концентрация хрома(VI). Параметры градуировочных графиков приведены в табл. 3.

Было изучено мешающее влияние некоторых ионов металлов, оказывающих наибольшее действие в растворе на определение хрома(VI), проводимое на фильтровальной бумаге. Полученные результаты представлены в табл. 4. На ФБ количества ионов металлов, превышающие соотношение 1:1000, не изучались. Показано, что при перенесении реакции из раствора на сорбент (ФБ) селективность определения хрома(VI) с использованием реакции *o*-дианизида – S₂O₈²⁻ повышается.

Визуальная тест-методика определения хрома(VI).

Для разработки визуального теста определения хрома(VI) использовали приведенную выше методику, но в этом случае интенсивность окраски пятна сравнивали с заранее заготовленной цветной шкалой-имитатором.

При сравнении цвета пятна со шкалой через 3–5 мин можно дифференцировать концентрации хрома, отличающиеся на 5 мкг/мл в интервале от 1 до 20 мкг/мл и отличающиеся на 10–25 мкг/мл в интервале от 30 до 100 мкг/мл. Визуально можно определить наличие 1 мкг/мл хрома(VI), т.е. предел обнаружения совпадает с пределом обнаружения хрома, полученным в методике с инструментальным контролем скорости.

Определение хрома(III) и хрома(VI) с использованием реакции окисления *o*-дианизида пероксидом водорода, проводимой на носителях. Индикаторные реакции окисления *o*-дианизида пероксидом водорода, катализируемые хромом(III) и хромом(VI), также проводили на пластинках кремнезема на алюминиевой подложке и на фильтровальной бумаге без привитых групп.

На фильтровальной бумаге индикаторные реакции протекают, как и в случае окисления *o*-дианизида персульфатом, с образованием продукта зеленого цвета (λ = 386, 704 нм), окраска которого сохраняется в течение нескольких минут и который только через 7–10 мин переходит в продукт розово-коричневого цвета (λ = 453–475 нм). На пластинках SiO₂ зеленый продукт устойчив в течение более длительного времени, и продукт розовато-коричневого цвета образуется лишь через несколько часов.

Скорость каталитической реакции характеризовали методом фиксированного времени – коэффициентом

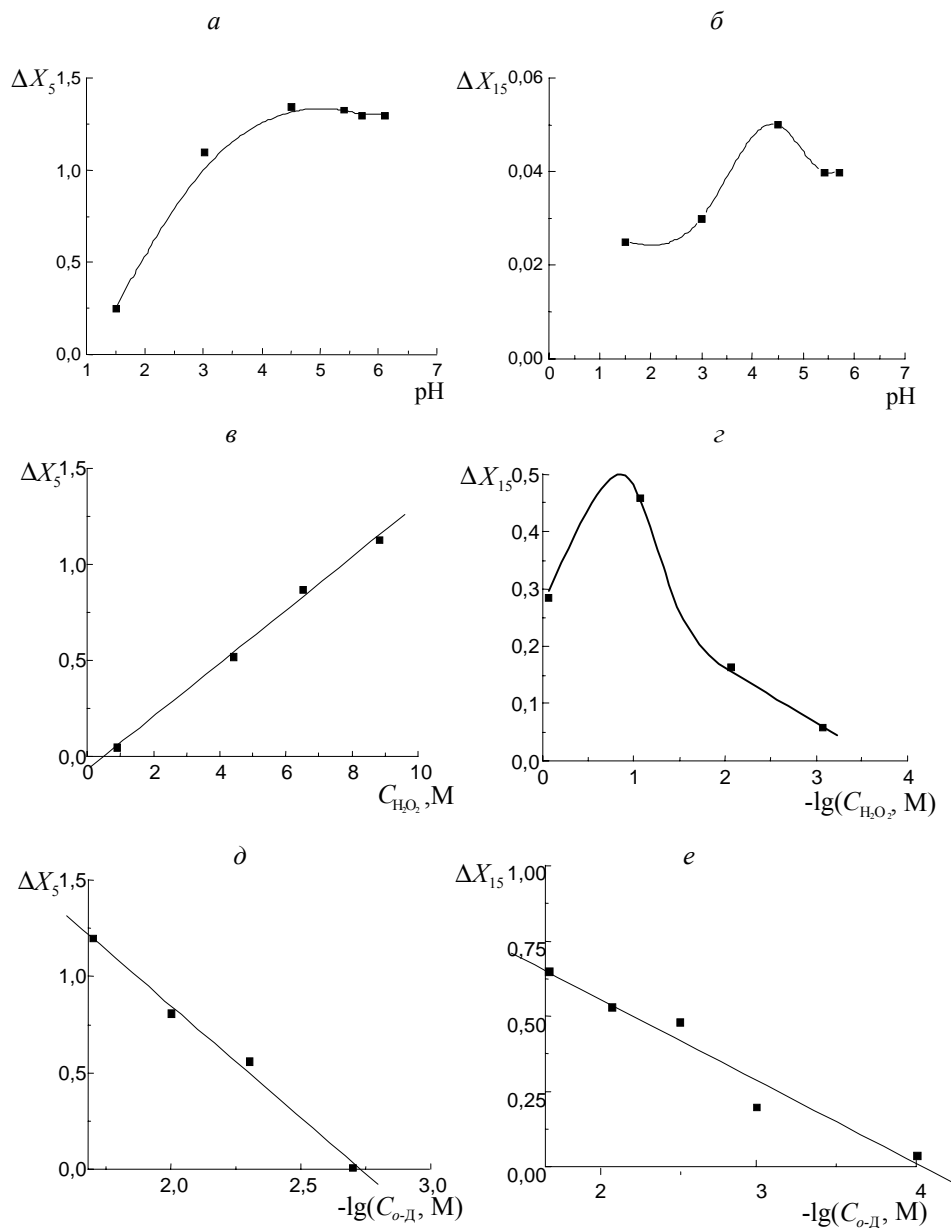


Рис. 2. Зависимость скорости реакции *o*-дианизидин – Cr(III) – H₂O₂ от: pH (*a*, *б*); концентрации пероксида (*в*, *з*); концентрации *o*-дианизидина (*д*, *е*). Носители: *a*, *в*, *д* – ФБ, *б*, *з*, *е* – SiO₂. Аликвота 5 мкл для ФБ, 2 мкл для SiO₂. Условия проведения: *a*) Cr(III) 20 мкг/мл, H₂O₂ 8,8М, *o*-дианизидин 0,02М; *б*) Cr(III) 20 мкг/мл, H₂O₂ 8,7×10⁻²М, *o*-дианизидин 0,02М; *в*) pH 4,5, Cr(III) 20 мкг/мл, *o*-дианизидин 0,02М; *з*) pH 4,5, Cr(III) 20 мкг/мл, *o*-дианизидин 0,02М; *д*) pH 4,5, Cr(III) 20 мкг/мл, H₂O₂ 8,8 М; *е*) pH 4,5, Cr(III) 20 мкг/мл, H₂O₂ 8,7×10⁻² М

том отражения (или разницей коэффициентов отражения некаталитической и каталитической реакции), измеренным через 5 мин после начала реакции для фильтровальной бумаги и через 15 мин – для пластинок SiO₂.

Во всех исследованиях использовали капельный вариант. С помощью микродозатора на образцы фильтровальной бумаги или пластинки SiO₂ наносили аликвоты растворов в следующем порядке: раствор хрома(III) или хрома(VI); раствор пероксида водорода; спиртовой раствор *o*-дианизидина.

На обоих носителях для выяснения оптимальных условий проведения индикаторных реакций были изучены зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ и pH среды (рис. 2). Поскольку оптимальные условия для реакций *o*-дианизидин – H₂O₂ в присутствии Cr(III) и Cr(VI) практически совпадают, на рис. 2 и в табл. 2 приведены данные только для реакции, катализируемой хромом(III). Из литературы [6, 7] известно, что в растворе зависимость скорости реакции от pH имеет максимум в области pH 3,0–3,5. При перенесении

Т а б л и ц а 3

Параметры градуировочных графиков и метрологические характеристики методик определения хрома

Носитель	Интервал концентраций Cr, мкг/мл	a	s_a	b	s_b	r	$C_{\text{мин}}$, мкг/мл
Реакция <i>o</i> -дианизидин – Cr(VI) – $S_2O_8^{2-}$							
ФБ	3–15	0,030	0,006	0,034	0,001	0,99	1
SiO ₂	3–15	0,030	0,030	0,026	0,004	0,95	2
Реакция <i>o</i> -дианизидин – Cr(III) – H ₂ O ₂							
ФБ	10–20	0,45	0,07	0,042	0,006	0,98	5
SiO ₂	5–20	0,045	0,014	0,021	0,001	0,99	2
Реакция <i>o</i> -дианизидин – Cr(VI) – H ₂ O ₂							
ФБ	3 – 10	0,46	0,09	0,07	0,01	0,98	2
SiO ₂	10 – 20	0,022	0,009	0,007	0,001	0,99	4

реакции на сорбент оптимальная область pH расширяется (для ФБ) и сдвигается в более нейтральную для SiO₂ область (рис. 2, *a, б*). Вся дальнейшая оптимизация условий проведена при pH 4,5.

Показано (рис. 2, табл. 2), что при проведении реакции на сорбенте оптимальные концентрации реагирующих веществ существенно повышаются по сравнению с раствором, что, скорее всего, связано с замедлением индикаторной реакции матрицей носителя.

Методика определения хрома(III) и хрома(VI) с инструментальным контролем скорости. На фильтровальную бумагу или SiO₂ наносят в определенной последовательности (хром, H₂O₂, *o*-дианизидин) с помощью микродозатора аликвоты (на ФБ по 5 мкл, на SiO₂ по 2 мкл) растворов реагентов: стандартный раствор хрома или анализируемый раствор, 8,8 М на ФБ или 8,7·10⁻² М на SiO₂, H₂O₂, 0,02М *o*-дианизида. После добавления каждого реагента, кроме *o*-дианизида, фильтр высушивают потоком воздуха, в момент нанесения *o*-дианизида включают секундомер и измеряют коэффициент отражения пятна через фиксированный отрезок времени после начала реакции, составляющий 5 мин для ФБ и 15 мин для SiO₂. Разница коэффициента отражения продуктов некаталитической ре-

акции и реакции с хромом была использована в качестве аналитического сигнала. Градуировочные графики были построены в координатах ΔX_5 – концентрация хрома для ФБ и ΔX_{15} – концентрация хрома для SiO₂. Параметры градуировочных графиков приведены в табл. 3. Правильность данной методики была оценена способом “введено-найдено” (табл. 4).

Следует отметить, что при определении хрома(III) чувствительность его определения с использованием реакции окисления *o*-дианизида пероксидом водорода на SiO₂ выше, чем на ФБ, а при определении хрома(VI) с использованием данной реакции воспроизводимость хуже, чем при определении хрома(VI) с использованием реакции *o*-дианизидин – $S_2O_8^{2-}$. Поэтому рекомендуется с целью определения хрома(III) проводить реакцию окисления *o*-дианизида пероксидом на SiO₂, а для определения хрома(VI) использовать реакцию окисления *o*-дианизида персульфатом, проводимую на ФБ.

На примере определения хрома(VI) по реакции *o*-дианизидин – H₂O₂, проводимой на фильтровальной бумаге, было изучено мешающее влияние некоторых ионов металлов, оказывающих наибольшее действие в растворе (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

Селективность определения Cr(VI) с использованием реакций окисления *o*-дианизида персульфатом аммония и пероксидом водорода в растворе и на бумажном фильтре. Приведены соотношения $C_{\text{ион}}:C_{\text{Cr(VI)}}$, не мешающие определению Cr(VI)

Посторонний ион	Раствор	ФБ
Реакция <i>o</i> -дианизидин – Cr(VI) – S ₂ O ₈ ²⁻		
Cu(II)	1:10	1:1000
Fe(II)	1:100	1:1000
Mn(II)	1:100	Мешающего влияния не обнаружено
Co(II)	1:100	
Ni(II)	1:100	
Реакция <i>o</i> -дианизидин – Cr(VI) – H ₂ O ₂		
Cu(II)	1:100	1:100
Fe(II)	1:10	1:10
Mn(II)	1:100	1:100
Co(II)	1:10	1:1000
Cd(II)	1:10	1:100

Обнаружение хрома(III) и хрома(VI) с использованием реакции окисления *o*-дианизида пероксидом, проводимой на фильтровальной бумаге. Методика раздельного визуального обнаружения хрома(III) и хрома(VI) основана на разнице в скоростях образования зеленой окраски в присутствии хрома(III) и хрома(VI), а также на разном виде получающихся пятен.

Методика обнаружения. На фильтровальную бумагу в определенной последовательности (H₂O₂, хром(III) или хром(VI), *o*-дианизидин) наносят по 5 мкл растворов реагентов: стандартный раствор хрома или анализируемый раствор, 8.8 М H₂O₂ и 0.02 М *o*-дианизида. После добавления каждого реагента, кроме *o*-дианизида, фильтр высушивают потоком воздуха, момент добавления *o*-дианизида считают началом реакции и, начиная с этого момента, наблюдают за разви-

тием окраски пятна. Если в анализируемом растворе содержался хром(VI), то пятно целиком окрашивается в зеленый цвет уже на первой минуте, а с течением времени происходит лишь увеличение интенсивности окраски пятна. В случае, если в растворе содержался хром(III), на первой минуте пятно окрашивается лишь по периферии, и лишь через 1.5 – 2 минуты начинается окрашивание пятна по направлению от краев к центру. Использование данной методики позволяет визуально обнаружить хром(III) и хром(VI) в диапазоне концентраций 3 – 50 мкг/мл (табл. 5).

Таким образом, показано, что проведение индикаторных реакций окисления *o*-дианизида персульфатом или пероксидом на носителях (ФБ и SiO₂) стабилизирует промежуточный зеленый продукт, что может быть связано с замедлением процессов вследствие взаимо-

Т а б л и ц а 5

Правильность определения Cr(III) и Cr(VI) по реакциям окисления *o*-дианизида персульфатом и пероксидом, проводимым на ФБ и SiO₂ (P=0.95). Для реакции *o*-Д – S₂O₈²⁻: рН 1.78, аликвота 5 мкл; S₂O₈²⁻ 0.1М, *o*-дианизидин 2·10⁻² М; n=3; для реакции *o*-Д – H₂O₂ на ФБ: рН 4.5, аликвота 5 мкл, H₂O₂ 8.8 М, *o*-дианизидин 0.02М; на SiO₂: рН 4.5, аликвота 2 мкл, H₂O₂ 8.7·10⁻² М, *o*-дианизидин 0.02М

Носитель	Введено хрома, мкг/мл	n	Найдено хрома, мкг/мл	s _r
Реакция <i>o</i> -дианизидин – Cr(III) – H ₂ O ₂				
ФБ	10	6	11±2	0,18
	20	6	19±1	0,07
Реакция <i>o</i> -дианизидин – Cr(VI) – H ₂ O ₂				
ФБ	3	3	3±2	0,24
	7	3	7±2	0,09
	10	3	10±1	0,05
Реакция <i>o</i> -дианизидин – Cr(III) – H ₂ O ₂				
SiO ₂	5	4	5±2	0,23
	10	4	11±3	0,17
	20	4	20±3	0,09
Реакция <i>o</i> -дианизидин – Cr(VI) – H ₂ O ₂				
SiO ₂	10	3	9±3	0,15
	20	3	20±4	0,09
Реакция <i>o</i> -дианизидин – Cr(VI) – S ₂ O ₈ ²⁻				
ФБ	3,3	3	3,2±0,1	0,05
	6,7	3	6,8±0,1	0,03
	10,0	3	10,0±0,1	0,04
	15,0	3	14,8±0,2	0,07

действия функциональных групп носителя, в частности, ОН-групп, с аминогруппами *o*-дианизида. Зеленая окраска, хорошо различимая глазом, дает возможность разработки визуальных тест-методик.

В результате исследований кинетики и оптимальных условий проведения реакций на носителях разработаны методики определения микрограммовых количеств хрома(VI) и хрома(III). Показано, что вследствие более

высокой чувствительности и воспроизводимости для определения микрограммовых количеств хрома(VI) лучше использовать реакцию окисления *o*-дианизида персульфатом, проводимую на ФБ, а для опреде-

ления хрома(III) – реакцию окисления *o*-дианизида пероксидом, проведенную на SiO₂. Отмечено повышение селективности определения хрома(III) и хрома(VI) сорбционно-каталитическим методом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tikhonova L.P., Bakay E.A., Prokhorenko E.P., Tarkovskaya I.A., Svarkovskaya I.P.* // The 5th International Symp. "Kinetics in Analytical Chemistry", Sept. 25–28, 1995, Moscow, Russia. Abstracts of papers. M., 1995. P. 224.
2. *Beklemishev M.K., Stoyan T.A., Dolmanova I.F.* // *Analyst.* 1997. **122**. P. 1161.
3. *Beklemishev M.K., Petrova Yu. Yu., Dolmanova I.F.* // *Analyst.* 1999. **124**. №10. P. 1523.
4. *Beklemishev M.K., Stoyan T.A., Dolmanova I.F.* // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000. **367**. P. 17.
5. *Петрова Ю.Ю., Беклемишев М.К., Бажанова Н.А., Дружинин А.А., Долманова И.Ф.* // *ЖАХ.* 2000. **55**. С. 318.
6. *Долманова И.Ф., Золотова Г.А., Тарасова Л.В., Пешикова В.М.* // *ЖАХ.* 1969. **24**. С.1035.
7. *Долманова И.Ф., Золотова Г.А., Шеховцова Т.Н., Пешикова В.М.* // *ЖАХ.* 1970. **25**. С. 2136.
8. *Основы аналитической химии. Практическое руководство / Под ред. Ю.А.Золотова. М., 2001. С. 269.*
9. *Zhicheng G., Xiande W.* // *Tongji Daxue Xuebao, Ziran Kexueban.* 1997. **25**. P. 597.
10. *Glaiborne A., Fridovich J.* // *Biochemistry.* 1979. **18**. P. 2324.
11. *Moeller K.M., Ottolenghi P.* // *C.R. Trav. Lab. Carlsberg.* 1966. **35**. P. 369.
12. *Долманова И.Ф., Золотова Г.А., Шеховцова Т.Н., Пешикова В.М.* // *ЖАХ.* 1972. **27**. С. 1403.
13. *Долманова И.Ф., Шеховцова Т.Н.* // *ЖАХ.* 1977. **32**. С. 1546.

Поступила в редакцию 10.09.02

SORPTION-CATALYTIC METHOD FOR THE CHROMIUM DETERMINATION

N.A. Sof'ina, M.K. Beklemishev, A.L. Kapanadze, I.F. Dolmanova

(Division of Analytical Chemistry; e-mail: mkb@analyt.chem.msu.ru)

The possibility of determination of microgram amounts of chromium(III) and chromium(VI) as catalysts in the reactions *o*-dianisidine – hydrogen peroxide and *o*-dianisidine – peroxodisulphate on paper filters and silica by the sorption-catalytic method has been demonstrated. A green intermediate product of the indicator processes is stabilized on the sorbents which allowed authors to develop visual test procedures for detection and determination of chromium(III) and chromium(VI). The selectivity of the determination of chromium by the sorption-catalytic procedure on paper surface increased in comparison with the determination of chromium in solutions.