

УДК 543.4

ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ ХРОМА(VI)

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

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

Изучены спектры светопоглощения растворов хрома(VI) в форме дихромата (рН 1–5) и хромата (рН 7–9). Растворы имеют максимумы светопоглощения при 360 и 380 нм и молярные коэффициенты поглощения 155 ± 7 и 935 ± 27 для $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и CrO_4^{2-} соответственно. Изучены цветометрические функции указанных форм хрома(VI) и показано, что они выше на 1,0–1,5 порядка по сравнению с молярными коэффициентами поглощения. Во всех случаях максимальна желтизна.

Ключевые слова: хромат-ионы, дихромат-ионы, оптические и цветометрические характеристики.

Соединения хрома(VI) широко применяют в аналитической химии. Так, использование дихромата калия в качестве первичного стандарта (это соединение отвечает всем требованиям к первичным стандартам) положило начало дихроматометрии. Сложности возникают при определении концентрации хрома(VI) в растворах. Использование в этом случае титриметрического варианта с солями железа(II), добавленными с избытком, и определение непрореагировавшего железа(II) стандартным раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ сопряжены с погрешностями, обусловленными неполной обратимостью реакции окислительно-восстановительного индикатора дифениламина с хромом(VI) при введении восстановителя, например, железа(II) [1].

Альтернативой титриметрическому может быть фотометрический метод определения хрома(VI), однако он недостаточно чувствителен. Литературные данные по молярным коэффициентам поглощения немногочисленны, но и они сильно различаются: 4610 и 750 для ионов CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ соответственно [1, с. 41], 5000 (375 нм) и 300 (456 нм) для ионов CrO_4^{2-} и 1500 (349 нм) для ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [2]. Максимумы поглощения этих форм находятся при 373 [1, с. 41], 375 и 456 [2] нм. Несмотря на это метод широко используют для определения большого количества хрома в разных объектах. Предпочтительнее использовать кислые среды, хотя при этом чувствительность ниже, а специфичность выше. В этом случае побочные реакции окисления-восстановления наблюдаются только в присутствии восстановителей, что легко предусмотреть. Напротив, чувствительность определения в форме CrO_4^{2-} выше в несколько раз, но селективность гораздо ниже из-

за малой растворимости хроматов многих металлов, включая Ag^+ и двухвалентные металлы.

Показано [3], что цветометрические характеристики комплексов многих элементов на 1,5–2 порядка выше по сравнению с молярными коэффициентами поглощения. Для хрома такие характеристики в литературе отсутствуют.

Цель данной работы – определение цветометрических характеристик хрома(VI) в формах CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Исходный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ был приготовлен по точной навеске перекристаллизованного препарата «х.ч.» и содержал 5,0 мг/мл хрома(VI). Использовали 5 М H_2SO_4 и 0,05 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, приготовленные из препаратов «х.ч.». Кислотность варьировали с помощью смесей этих растворов.

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); рН растворов контролировали стеклянным электродом «ЭСЛ-43-07» на универсальном иономере «ЭВ-74». Изменяли 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.

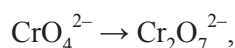
Методика. В мерные колбы емкостью 25 мл вводили 1–5 мл стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$, необходимые количества растворов серной кислоты или тетрабората натрия, воду до метки, перемешивали, контролировали pH и снимали спектры светопоглощения, измеряли оптическую плотность или цветометрические характеристики.

Расчеты. Молярные коэффициенты поглощения форм хрома(VI) 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).

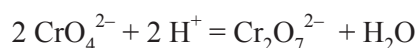
Результаты и их обсуждение

Кислотно-основные характеристики

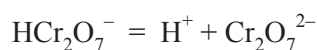
Несмотря на устойчивость хрома(VI) в растворах, его поведение достаточно сложно и включает не только мономеризацию-димеризацию



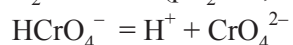
но и протонирование этих ионов. Считают [1, с. 15], что превращение CrO_4^{2-} в $Cr_2O_7^{2-}$ проходит через стадию протонирования с образованием $HCrO_4^-$ с последующей димеризацией. Равновесие



довольно подвижно и устанавливается быстро. Сами кислоты по второй ступени различаются по силе [1, с. 15; 4]:



$$K_2 = 2 \times 10^{-2} \text{ (} pK_2 = 1,70\text{),}$$



$$K_2 = 3 \times 10^{-7} \text{ (} pK_2 = 6,52\text{)}$$

Для реакции



константа равновесия составляет $7,9 \times 10^{-13}$ [5, с. 259]. Для H_2CrO_4 приведены следующие данные: $pK_1 = 4,72$; $pK_1 = 6,04$; $pK_2 = 6,57$; $pK_2 = 6,43$; $lg \beta_2 = 11,29$ и $lg \beta_2 = 12,47$. Такое расхождение нельзя считать удовлетворительным. В то же время число используемых для определения данных констант методов ограничено, в частности, нельзя использовать такой информативный и чувствительный метод, как спектрофотометрия, который в данном случае позволяет изучить только переход димер \rightarrow мономер, но не степень протонирования данных форм. В то же время можно считать, что при $pH < 1$ образуются преимущественно дихромат-ионы, а при $pH > 7,5$ – хромат-ионы.

Спектры поглощения

Спектры поглощения в кислой среде ($pH 1,0$) имеют минимум при 310 нм, максимум при 360 нм и плечо очень низкой интенсивности при 450–470 нм. Спектры поглощения в щелочной среде ($pH 8,5–9,2$) имеют минимум при 310 нм и один интенсивный максимум при 380 нм (рис. 1). Кривые пересекаются в двух изобесцветических точках (340 и 450 нм). Хотя растворы CrO_4^{2-} окрашены в желтый цвет, а $Cr_2O_7^{2-}$ – в оранжевый, максимум светопоглощения растворов $Cr_2O_7^{2-}$ находится в более коротковолновой области. Возможно, цвет можно объяснить наличием второго максимума, который практически не используют для анализа.

Длины волн 360, 380 и 450 нм выбраны как характеристические для индивидуальных форм $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} и их смеси соответственно.

Влияние pH

Влияние pH на оптическую плотность показано на рис. 2. Можно выделить два плато оптической плотности: при $pH 1,3–5,0$ ($A_{360} = 1,38 \pm 0,02$; $A_{380} =$

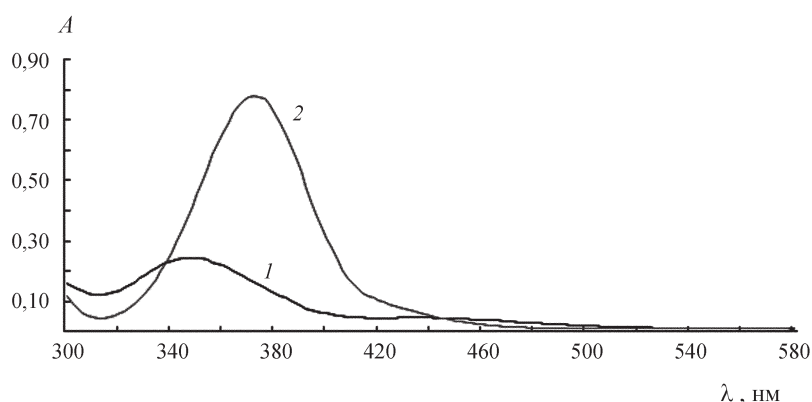


Рис. 1. Спектры светопоглощения растворов хрома(VI) при pH 1,0 (1) и 9,2 (2). Растворы содержат 1 мг хрома в объеме 25 мл

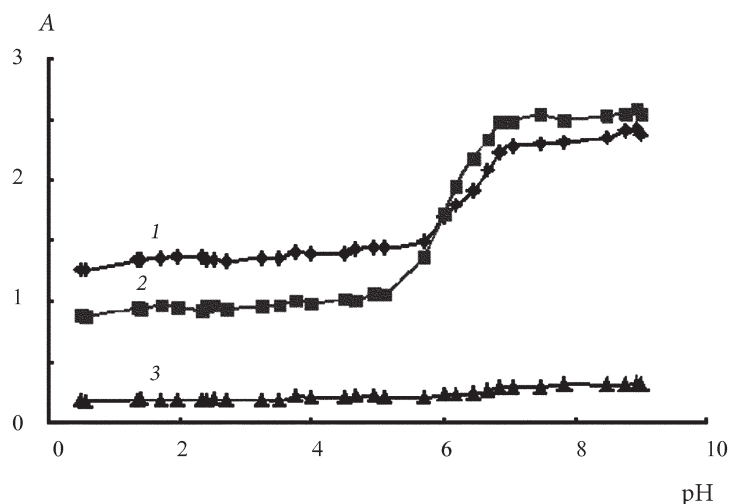


Рис. 2. Влияние pH на оптическую плотность растворов хрома(VI) при 360 (1), 380 (2) и 440 (3) нм. Растворы содержат 5 мг хрома в объеме 25 мл

0,97±0,02; $n = 15$) и при pH 7,1–9,3 ($A_{360} = 2,35 \pm 0,07$; $A_{380} = 2,53 \pm 0,04$; $n = 7$); в изобестической точке $A_{450} = 0,19 \pm 0,02$ ($n = 7$). Эти величины подтверждают выбор длин волн при изучении и определении индивидуальных форм хрома(VI).

Градуировочные графики и молярные коэффициенты поглощения

Диапазоны линейности градуировочных графиков зависят от выбранной формы хрома(VI): это 0,5–2,5 мг в 25 мл ($1,92 \times 10^{-4}$ – $0,96 \times 10^{-3}$ М в пересчете на димер хрома) для $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и 0,1–0,5 мг в 25 мл ($7,69 \times 10^{-5}$ – $3,84 \times 10^{-4}$ М), а также 0,5–2,5 мг в 25 мл ($3,84 \times 10^{-4}$ – $1,92 \times 10^{-3}$ М) для CrO_4^{2-} в пересчете на хром(VI)]. Из градуировочных графиков и уравнений для них вычислены молярные коэффициенты поглощения (табл. 1).

При измерении оптической плотности в изобестической точке (450 нм) получены молярные коэффициенты поглощения 113,6 (pH 1,0) и 230,5 (pH 9,2) для форм $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и CrO_4^{2-} соответственно. Важно отметить, что наклон градуировочных графиков зависит от выражения концентрации хрома(VI): они больше

для $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ при выражении концентраций в мг/25 мл, но ниже при выражении концентраций в М вследствие димеризации хрома(VI) в кислой среде. Неизвестно, учитывали ли это авторы других публикаций. В табл. 2 для сравнения приведены оптические плотности при выражении концентраций хрома в мг в 25 мл раствора в максимумах поглощения этих форм.

Цветометрические характеристики

Цветометрические характеристики определяли для растворов, подчиняющихся закону Бера (табл. 3, 4). По этим данным выводили уравнения зависимости цветометрических функций от концентраций (табл. 5).

Из табл. 5 видно, что коэффициенты цветометрических функций выше молярных коэффициентов поглощения, однако в отличие от последних они либо убывают (функции X, Y, Z, L, A, S, T, W), либо увеличиваются (функции B, G) при увеличении концентрации аналита, в отличие от градуировочных графиков в фотометрии. Мы определяли цветометрические функции при толщине слоя 0,5 см, а молярные коэффициенты поглощения при толщине слоя 1 см (особенности прибора для цветометрии). В

Таблица 1

Уравнения градуировочных графиков (ГГ) и молярные коэффициенты поглощения форм хрома(VI) ($n = 5$)

Форма хрома(VI)	Диапазон линейности ГГ		λ , нм	pH	Уравнение ГГ (C выражена в М)	ϵ
	мг в 25 мл	М				
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	0,5–2,5	$(1,92\text{--}9,6) \times 10^{-4}$	360	0,9	$A = 309,1C$	155 ± 7
			380	0,9	$A = 223,7C$	112 ± 3
CrO_4^{2-}	0,1–0,5	$(0,77\text{--}3,84) \times 10^{-4}$	360	9,2	$A = 578,8C$	580 ± 13
			380	9,2	$A = 944,3C$	935 ± 27

Т а б л и ц а 2

Данные для градуировочных графиков при разной кислотности

Концентрация хрома(VI)		рН	A ₃₆₀	A ₃₈₀
мг в 25 мл	М×10 ⁴			
0,5	1,92	0,9	0,126	0,089
1,0	3,85	–	0,230	0,170
1,5	5,77	–	0,354	0,217
2,0	7,70	–	0,470	0,340
2,5	9,62	–	0,600	0,434
0,1	0,77	9,2	0,044	0,076
0,2	1,54	–	0,090	0,140
0,3	2,31	–	0,135	0,218
0,4	3,08	–	0,175	0,290
0,5	3,84	–	0,224	0,364

Т а б л и ц а 3

Цветометрические характеристики растворов хрома(VI) при рН 3,6

Концентрация*	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
<i>X</i>	84,82	83,29	82,29	81,13	79,66
<i>Y</i>	87,77	87,04	86,91	86,46	85,70
<i>Z</i>	95,14	87,34	80,57	74,36	67,97
<i>L</i>	95,06	94,75	94,70	94,50	94,18
<i>A</i>	–2,30	–3,85	–5,53	–6,89	–8,33
<i>B</i>	5,40	10,08	14,79	19,10	23,60
<i>S</i>	5,87	10,79	15,79	20,30	25,03
<i>T</i>	113,10	110,90	110,50	109,80	109,40
<i>W</i>	92,33	87,99	83,33	78,96	74,29
<i>G</i>	8,80	16,10	22,94	28,90	34,91

*По горизонтали приведена концентрация хрома в мг в 25 мл.

Т а б л и ц а 4

Цветометрические характеристики растворов хрома(VI) при рН 9,0

Концентрация*	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
<i>X</i>	79,47	82,27	82,04	81,21	80,15
<i>Y</i>	82,99	87,04	87,61	87,63	87,26
<i>Z</i>	88,38	86,89	81,69	76,57	72,08
<i>L</i>	93,01	94,75	94,99	95,00	94,84
<i>A</i>	–3,69	–5,80	–7,26	–8,88	–10,20
<i>B</i>	6,37	10,40	14,49	18,27	21,46
<i>S</i>	7,36	11,91	16,22	20,32	23,80
<i>T</i>	120,10	119,20	116,70	115,90	115,60
<i>W</i>	89,84	86,98	83,02	79,07	75,64
<i>G</i>	9,68	15,15	21,02	26,00	29,99

*По горизонтали приведена концентрация хрома в мг в 25 мл.

Таблица 5

Линейные уравнения градуировочных графиков для цветометрических характеристик растворов хрома(VI) при pH 3,6 и 9,0

Функция	Концентрация хрома (VI)(pH 3,6)		Концентрация хрома (VI)(pH 9,0)	
	мг в 25 мл	М	мг в 25 мл	М
X	$-1,248C + 85,983$	$-3244,6C + 85,983$	$-1,959C + 85,267^*$	$78,044C + 80,938^*$
Y	$-0,472C + 88,192^*$	$-1227,1C + 88,192^*$	$-0,878C + 88,306^*$	$2375,1C + 83,767^*$
Z	$-6,732C + 101,27$	$-17502C + 101,27$	$-10,579C + 96,62$	$-11165C + 93,998$
L	$-0,201C + 95,241^*$	$-522,56C + 95,241^*$	$-0,376C + 95,292^*$	$1017,2C + 93,345^*$
A	$-1,51C - 0,85$	$-3925,7C - 0,85$	$-1,61C - 2,336$	$-4185,7C - 2,336$
B	$4,543C + 0,964$	$11811C + 0,964$	$3,804C + 2,785$	$9891,2C + 2,785$
S	$4,783C + 1,204$	$12437C + 1,204$	$-4,128C + 3,538$	$-10732C + 3,538$
T	$-0,85C + 113,29^*$	$-2209,8C + 113,29^*$	$-1,230C + 121,19^*$	$-3197,8C + 121,19^*$
W	$-4,511C + 96,913$	$-11728C + 96,913$	$-3,631C + 93,803$	$-93,803C + 93,803$
G	$6,502C + 2,824$	$16904C + 2,824$	$5,148C + 4,925$	$13383C + 4,925$

*Уравнения нелинейны, коэффициент корреляции $R^2 < 0,9$.

связи с отсутствием подходов к расчету цветометрических характеристик при разной толщине слоя можно

говорить только о тенденции изменения цветометрических характеристик при изменении толщины слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М., 1979.
2. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.;Л., 1965. С. 911.
3. Иванов В.М., Кузнецова О.В. // Усп. хим. 2001. **70**. С. 411.
4. Авербух Т.Д., Павлов П.Г. Технология соединений хрома. Л., 1967.
5. Основы аналитической химии. Практическое руководство / Под ред. Ю.А. Золотова. М., 2003.

Поступила в редакцию 01.03.13

CHROMATICITY CHARACTERISTICS OF CHROME(VI) SOLUTIONS

V.M. Ivanov, V.N. Figurovskaya, Y.I. Shcherbakova

(Division of Analytical Chemistry)

The spectra of absorption of solutions chrome (VI) in the form dichromat-ions (pH 1-5) and chromat-ions (pH 7-9) are investigated. The solutions have maximum of absorption at 360 and 380 nm and molar coefficients extinction 155,7 and 935,27 for $Cr_2O_7^{2-}$ and CrO_4^{2-} accordingly. Are investigated chromaticity of function of this forms chrome (VI) and is shown, that they are higher on 1-1,5 about in comparison with molar coefficients extinction. In all cases the yellowness is maximal.

Key words: dichromat-ions, chromat-ions, optical and chromaticity characteristics.

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