Методы и объекты химического анализа, 2009, т. 4, № 1, С. 43–47.

Спектрофотометричне визначення Cr(III) за допомогою хромазуролу S в присутності Cr(VI)

О. С. Яцків, І. О. Пацай

Львівський національний університет ім. І. Франка, хімічний факультет
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, Україна; e-mail: i_patsay@franko.lviv.ua

Надійшла: 23 жовтня 2008 / Прийнята до друку: 10 березня 2009

З'ясовано причину заважаючого впливу хрому(VI) на спектрофотометричне визначення хрому(III). Знайдено умови мінімального впливу Cr(VI) та розроблено метод селективного визначення Cr(III) за допомогою хромазуролу S у розчинах, що містять Cr(VI). Нижня визначувана концентрація складає $7 \cdot 10^{-7}$ моль/л Cr(III) у фотометрованому розчині. Допустимий молярний кратний вміст хрому(VI) становить 100.

***Yatskiv O. S., Patsay I. O. Spectrophotometric determination of Cr(III) with Chrome azurol S in the presence of Cr(VI)** – It has been established that interfering influence of Chromium(VI) on spectrophotometric determination of Chromium(III) consists in interaction of Cr(VI) with Chrome azurol S giving Chromium(III). The optimum conditions have been found and the method of Cr(III) selective determination in solutions that contain Cr(VI) has been developed. The determination limit is $7 \cdot 10^{-7}$ mol/l. Up to the 100-multiple amounts of Cr(VI) do not interfere.*

Ключові слова: *спектрофотометрія, хром(III), хромазурол S, хром(VI), селективність*
Keywords: *spectrophotometry, Chromium(III), Chrome azurol S, Chromium(VI), selectivity*

Найстабільніші форми існування хрому Cr(III) і Cr(VI) значно відрізняються за біологічною активністю. Тривалентний хром є життєво необхідним компонентом, оскільки входить до складу "фактору толерантності до глюкози" (GTF) – комплексу, який посилює дію інсуліну. Нестача цього елемента призводить до збільшення рівня холестерину і цукру в крові та до затвердіння артерій. З іншого боку, перевищення вмісту хрому, який потрапляє в організм, є вкрай небезпечним. Особливо це стосується сполук хрому(VI) внаслідок їхнього високого окиснювального потенціалу і здатності легко проникати крізь біологічні мембрани [1]. Міжнародне агентство з вивчення ракових захворювань (IARC) внесло хром(VI) до переліку канцерогенів [2]. Тому важливо контролювати не лише загальний вміст хрому в різноманітних об'єктах, але й окремих його форм.

Основні джерела забруднення довкілля сполуками хрому – відходи підприємств шкіряної та текстильної промисловості, цехів гальванічного хромування – здебільшого містять і Cr(III), і Cr(VI) [3]. Водночас, досі залишається проблемним селективне визначення цих форм без використання методів розділення [3–6].

Мета цієї роботи – вивчити можливість спектрофотометричного визначення хрому(III) за допомогою хромазуролу S (XAS) в присутності значного вмісту хрому(VI).

Матеріали і методика досліджень

Спектри поглинання розчинів і значення оптичних густин одержували за допомогою спектрофотометра HACH DR/4000V (США) і кварцевих кювет товщиною світлопоглинаючого шару 1 см. Значення pH розчинів контролювали за допомогою універсального іономіра ЭВ-74 з хлоридсрібним електродом порівняння. Термічну обробку здійснювали в киплячій водяній бані.

Вихідний розчин хромазуролу S (~$5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) готували розчиненням наважки барвника (Aldrich, № CAS 1667-99-8) у дистильованій воді. Точну концентрацію XAS встановлювали шляхом фотометричного титрування стандартного розчину Al(III) [7]. Розчин Cr(III) (2,17·10^{-2} моль/л) готували розчиненням наважки високочистого хрому в сульфатній кислоті (1:4) з додаванням невеликої кількості нітратної кислоти. Розчин калію дихромату (5,8·10^{-3} моль/л) готували розчиненням наважки $K_2Cr_2O_7$ в дистильованій воді. Ацетатні буферні розчини (~0,5 моль/л, pH 3,5–5,2) готували розведенням льодяної оцтової кислоти з подальшим додаванням лугу до потрібного значення pH. Для підтримання сталої іонної сили розчину використовували 2 моль/л NaCl, одержаний розчиненням наважки натрію хлориду (ч.д.а.) у дистиляті. Робочі розчини реагентів готували розбавленням вихідних дистильованою водою безпосередньо перед виконан-

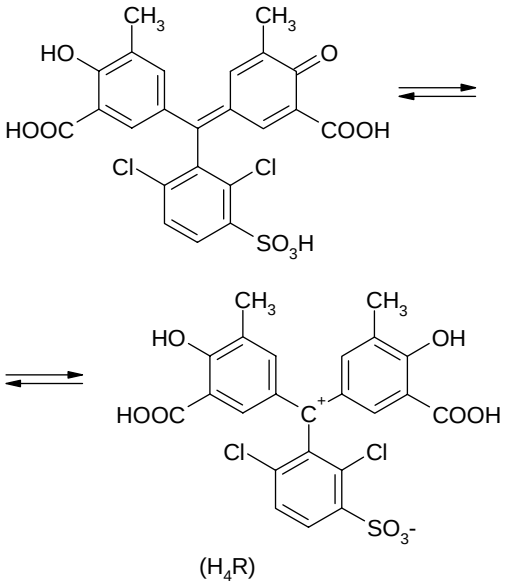
© О.С. Яцків, І.О. Пацай

ням експериментів.

У мірні колби на 25 мл або у пробірки вносили певні об'єми розчинів реагентів у такій послідовності: хромазурол S, ацетатний буфер, натрію хлорид, калію дихромат (за потреби), хром(III), дистильована вода. Термічну обробку здійснювали в киплячій водяній бані впродовж 30–90 хв залежно від мети експерименту. Після цього розчини охолоджували до кімнатної температури і фотометрували чи одержували спектри поглинання.

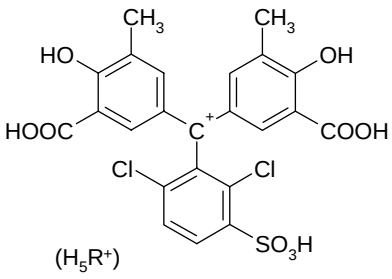
Результати досліджень та їх обговорення

Хромазурол S є слабкою багатоосновною кислотою і може існувати в розчині в декількох формах залежно від pH. Після розчинення сухого реагенту у воді переважає молекулярна форма (H_4R):



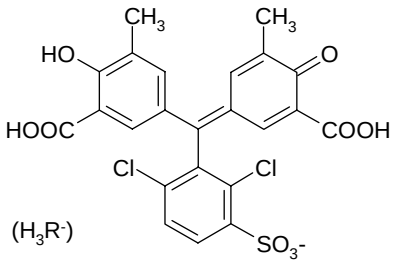
(H_4R)

В сильнокислому середовищі (>1 моль/л H_2SO_4) значною є частка катіонної форми (H_5R^+):

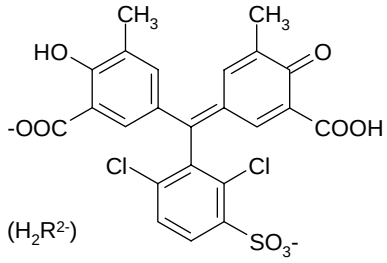


(H_5R^+)

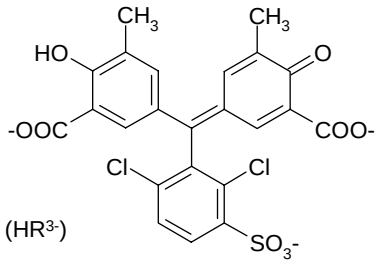
При pH>3 домінує одна з аніонних форм (H_3R^-, H_2R^{2-}, HR^{3-} чи R^{4-}):



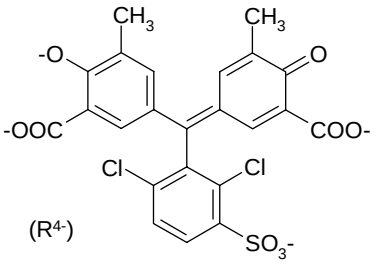
(H_3R^-)



(H_2R^{2-})



(HR^{3-})



(R^{4-})

Спектр розчину XAS залежить від pH середовища (рис. 1). Це зумовлено суттєвою відмінністю у спектрах окремих форм реагента, що дозволяє спектрофотометрично досліджувати стан рівноваги у розчині. Математичним аналізом спектрів XAS в широкому діапазоні pH середовища нами розраховано значення констант кислотності реагента (табл. 1), що задовільно співпадають з літературними даними [8–10], розподіл форм реагента залежно від pH (рис. 2) та їхні спектри (рис. 3). Оптимальним для взаємодії хрому(III) з XAS є pH 3,4–3,6 [11–13]. Тому можна припускати, що активною в цій реакції є H_2R^{2-} форма реагенту.

Через високу кінетичну інертність аквакомплексів хрому(III) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ у водних розчинах доводиться пришвидшувати взаємодію Cr(III) з реагентом (активувати хром(III)) за допомогою нагрівання, мікрохвильової обробки, ультрахвильового опромі-

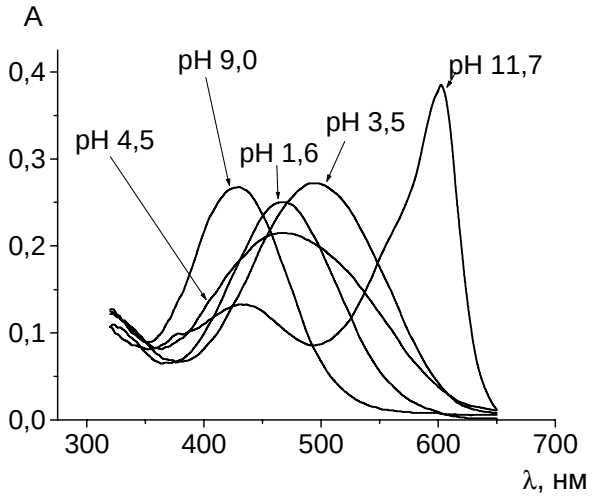


Рис. 1. Спектри поглинання $1{,}05 \cdot 10^{-5}$ моль/л XAS залежно від pH середовища.

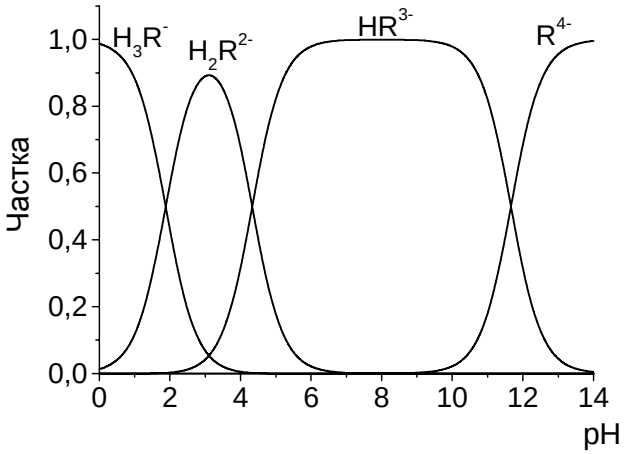


Рис. 2. Розподіл форм XAS залежно від величини pH.

Табл. 1. Константи кислотності та забарвлення різних форм XAS

	H_4R	H_3R^-	H_2R^{2-}	HR^{3-}	Література
pK_a	*	1,9	4,3	11,7	**
pK_a	-1,2	2,3	4,9	11,8	[8]
pK_a	*	2,3	4,9	11,5	[9]
pK_a	*	2,5	4,7	11,8	[10]
Забарвлення	жовте	помаранчеве	червоне	жовте	

Примітки: * – дані відсутні, ** – дані авторів роботи.

нення чи ультразвуку [11]. Ми здійснювали термічну активацію – нагрівання розчинів у киплячій водяній бані. За таких умов, залежно від pH середовища та надлишку реагента, взаємодія хрому(III) з XAS триває 20–60 хв. Спектрофотометрично встановлено, що сам хромазурол S (за відсутності Cr^{3+}) впродовж нагрівання у широкому інтервалі pH не зазнає жодних змін.

Спектрофотометричні методи визначення хрому(III) непридатні для аналізу об'єктів, що містять значні кількості хрому(VI) [3–6]. Тому для вирішення проблеми визначення Cr(III) у присутності Cr(VI) насамперед важливо було з'ясувати причину його заважаючого впливу. Для цього ми вивчали спектри розчинів XAS у присутності надлишку Cr(VI) до і після нагрівання в межах значень pH від 2,8 до 4,4 (рис. 4). Спектральні зміни впродовж нагрівання розчинів вказують на взаємодію XAS з Cr(VI). Поява смуги з максимумом поглинання близько 556 нм зумовлена утворенням продукту Cr^{III}XAS [11, 14], а зменшення поглинання при 450–460 нм свідчить про витрату XAS. Швидкість реакції хрому(VI) з XAS зростає з підвищенням кислотності середовища (рис. 4). Ці

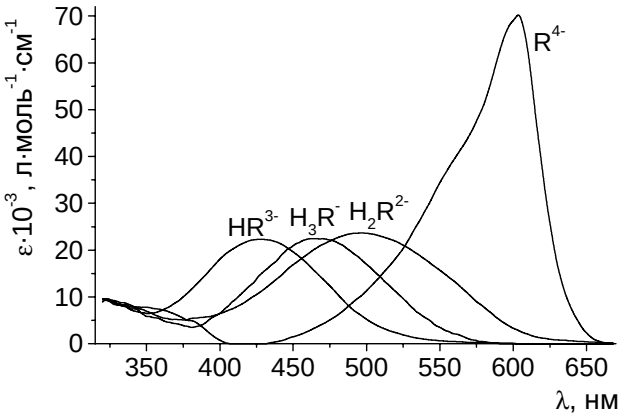


Рис. 3. Спектри окремих форм XAS.

результати вказують на окисно-відновний характер взаємодії Cr(VI) з реагентом, продукт якої – хром(III), утворює забарвлений комплекс з XAS. Як відомо, окиснювальна здатність хрому(VI) зростає з підвищенням кислотності середовища.

Тривала термічна обробка розчинів у киплячій водяній бані також сприяє інтенсивному окисненню реагента хромом(VI). Тому для мінімізації заважаючо-

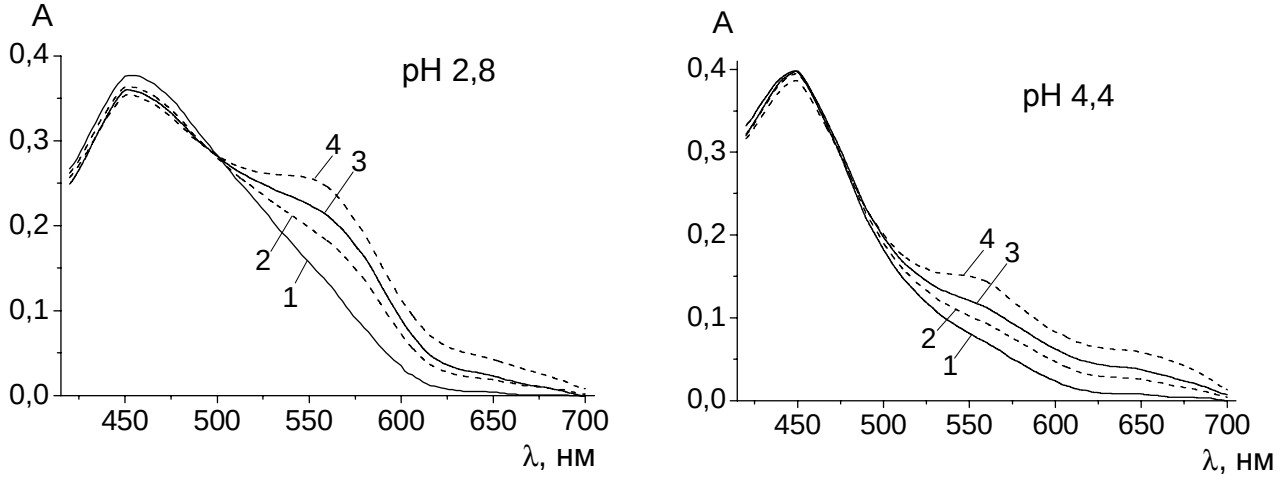


Рис. 4. Спектри розчинів XAS у присутності Cr(VI) через різний час від початку термічної обробки: 1 – 0; 2 – 30; 3 – 60; 4 – 90 хв (C_{XAS}=1,05·10^{-5} моль/л; $C_{Cr(VI)}$ = 1,05·10^{-3} моль/л).

го впливу Cr(VI) та покращення селективності визначення хрому(III), доцільно підвищувати pH середовища і зменшувати тривалість термічної обробки. Однак, взаємодія хромазуролу S з Cr(III) при pH, вищих за оптимальне його значення (3,6), відбувається повільніше, і тому для досягнення максимального виходу комплексу Cr^{III}XAS необхідно збільшувати тривалість нагрівання, у результаті чого погіршується експресність визначення.

Враховуючи зазначені обмеження, ми здійснили пошук оптимальних умов для селективного визначення Cr(III) у присутності Cr(VI). Задовільною за експресністю аналізу вибрали тривалість нагрівання $\tau_{кип}$=60 хв. Дослідження показали, що за такий час термічної обробки взаємодія Cr(III) з хромазуролом S відбувається практично кількісно навіть при pH 4,2. Тому це значення pH вибрано як оптимальне. Враховуючи, що при pH 4,2 спектр барвника сильно накладається на спектр продукту Cr^{III}XAS, для покращення контрасності фотометричної реакції охолоджені розчини безпосередньо перед фотометруванням підкислювали 1 моль/л хлоридною кислотою. Комплекс Cr^{III}XAS у кислому середовищі є стійким. Експериментально встановлено, що найоптимальніше pH розчину перед фотометруванням ($pH_к$) становить ~3,5. Окрім цього для підвищення виходу комплексу ми використали ще один прийом, а саме – нагрівання малих об'ємів розчинів у пробірках, де в процесі фотометричної реакції концентрації реагентів є вищими, а розведення відбувається у мірних колбах безпосередньо перед фотометруванням. Також у пробірках ефективніше відбувається теплообмін внаслідок швидкого прогрівання реакційної суміші.

Експериментально встановлено, що усунути заважаючий вплив хрому(VI) вкрай проблематично. Вже у присутності 10-кратного вмісту Cr(VI) спостерігається значне зростання аналітичного сигналу. Однак воно непропорційне концентрації хрому(VI) і в діапазоні 30–100-кратного вмісту Cr(VI) подальше зростання аналітичного сигналу практично не відбувається. Такий характер дії хрому(VI) дозволяє легко контролювати його заважаючий вплив. Для цього слід додавати значну кількість Cr(VI) в аналізовані розчини. Таким чином вплив хрому(VI), внесеного з об'єктом аналізу, буде мізерним порівняно з впливом доданого хрому(VI).

Нами знайдено оптимальні умови (C(XAS)=1,6·10^{-5} моль/л; тривалість термічної обробки розчинів $\tau_{кип}$=60 хв; pH утворення комплексу Cr^{III}XAS – 4,2; при фотометруванні $pH_к$ 3,5; C(Cr(VI))=4,7·10^{-4} моль/л) та розроблено методику спектрофотометричного визначення хрому(III).

Методика визначення хрому(III). У пробірки вносили 0,75 мл 5,3·10^{-4} моль/л XAS; 1 мл 0,5 моль/л ацетатного буферу; 1 мл 2 моль/л NaCl; 1 мл 5,8·10^{-3} моль/л $K_2Cr_2O_7$; 1–5 мл аналізованого розчину з вмістом хрому(III) до 10 мкг та дистильованої води до загального об'єму 10 мл. Пробірки нагрівали у киплячій водяній бані впродовж 60 хв. Охолоджені до кімнатної температури розчини кількісно переносили у мірні колби на 25 мл, додавали 0,5 мл 1 моль/л HCl, доводили дистильованою водою до мітки та фотометрували при 556 нм проти холостого розчину.

Аналітичні характеристики визначення наведено у табл. 2. Нижня визначувана концентрація Cr(III) становить 7·10^{-7} моль/л у фотометрованому розчині (0,9 мкг у пробі). Правильність визначення підтвер-

Табл. 2. Аналітичні характеристики методу визначення Cr(III) з хромазуролом S

Характеристика	Значення
Умови визначення	$1{,}58\cdot10^{-5}$ моль/л XAS, pH 4,2 ($pH_к$=3,5). λ=556 нм, *l*=1 см, V=25,0 мл
Параметри графіка $\Delta A_{556} = a + bC_{Cr(III)}$ ($C_{Cr(III)} \cdot 10^6$, M)	a = 0,0009 b = 0,0285
Надійний інтервал параметрів	Δa=0,005, Δb=0,001
Дисперсія графіка	$S_0^2=5{,}53\cdot10^{-5}$
Коефіцієнт кореляції	r = 0,995
Нижня межа визначення	$C_н=7\cdot10^{-7}$ моль/л

джена експериментально способом "введено-знайдено". Відносна похибка визначення не перевищує 4 %. Встановлено, що максимально допустимий кратний вміст Cr(VI) дорівнює 100.

Висновок

Заважаючий вплив хрому(VI) зумовлений окисно-відновною взаємодією з фотометричним реагентом, внаслідок якої утворюється хром(III), що призводить до завищених результатів аналізу. Тому спектрофотометричне визначення хрому(III) у присутності хрому(VI) доцільно виконувати за мінімально можливої кислотності середовища, коли окиснювальна здатність хрому(VI) невисока. Запропоновано спектрофотометричний метод визначення хрому(III) за допомогою хромазуролу S, який придатний для аналізу об'єктів з високим вмістом Cr(VI). Нижня визначувана концентрація складає $7\cdot10^{-7}$ моль/л Cr(III). Допустимий молярний кратний вміст хрому(VI) становить 100.

Література

1. *Toepfer E.W., Mertz N., Polansky M.M., Roginsky E.E., Wolf W.R.* Preparation of Chromium-containing material of Glucose tolerance factor // J. Agric. Food Chem. – 1977. – 25. – № 1 – P. 162–166.
2. *International* Agency For Research on Cancer (IARC). Vol. 49. Chromium, Nickel and Welding. Summary of Data reported and evaluation (05.11.1997).
3. *KotaœJ, Stasicka Z.* Chromium occurence in the environment and methods of its speciation // Environ. Pollut. – 2000. – 107. – P. 263–283.
4. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир. – 1971. – 502 с.
5. *Камбурова М., Александров А.* Экстракционно-фотометрическое определение хрома в почвах // Журн. аналит. химии. – 1995. – 50, № 12 – С. 1292–1295.
6. *Posta J., Berndt H., Luo S.-K.* High-Performance Flow Flame Atomic Absorption Spectrometry for Automated On-Line Separation and Determination of Cr(III)/Cr(VI) and Preconcentration of Cr(VI) // Anal. Chem. – 1993. – 65, № 19. – P. 2590–2595.
7. *Hawke D.J., Powell K.J., Sjöberg S.* A potentiometric and spectrophotometric study of the system H^+-Al^{3+}-Chrome Azurol S // Polyhedron. – 1995. – 14. – P. 377–385.
8. *Baldwin W.G., Stranks D.R.* Beryllium-chrome-azurol-S complexes // Austral. J. Chem. – 1968. – 21. – № 3. – P. 603–615.
9. *Malát M.* Dissosiationskonstanten von Chromazurol S // Anal. Chim. Acta. – 1961. – 25. – № 3. – P. 289–291.
10. *Langmyhr T. J., Klausen K. S.* Complex formation of iron(III) with Chrome azurol S // Anal. Chim. Acta. – 1963. – 29. – P. 149–167.
11. *Моросанова Е. И., Козлов М. А., Кузьмин Н. М.* Непрерывный проточный анализ. Фотометрическое определение хрома(III) с хромазуролом S, включающие микроволновую обработку // Журн. аналит. химии. – 2000. – 55, № 2 – С. 202–207.
12. *Лаврухина А.К., Юкина Л.В.* Аналитическая химия хрома. – М.: Наука, 1979. – 219 с.
13. *Ueno K., Imamura T., Cheng K.L.* Handbook of organic analytical reagents. – 1992. – 615 p.
14. *Nishida H., Nishida T.* Spectrophotometric determination of chromium(III) with Chromazurol S // The Japan Soc. For Anal. Chem. – 1984. – 33, № 6. – P. 333–336.