

УДК 546.76 + 546.766

Г. Г. ДАРБИНЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА, А. Г. ХАЧАТРЯН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА (VI) ТЕТРАМЕТИЛТИОНИНОМ МЕТОДОМ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Методом амперометрического титрования изучено взаимодействие бихромат-иона с тетраметилтионином. Возможно титрование в интервале кислотности 0,1–5,0 *M* по серной и 0,1–1,0 *M* по соляной кислотам. Мольное соотношение реагирующих компонентов $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]:[\text{TMT}^{+}]=1:2$.

Подчиняемость основному закону амперометрии сохраняется при титровании $6,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,3 \cdot 10^{-3}$ *M* (0,00624–0,14 *мг/мл*) растворов бихромата. Разработанная методика апробирована при анализе хромсодержащей руды, отн. погрешность определения 2,44%.

В аналитической химии значительное место занимают органические основные красители, которые с галогенидными комплексами некоторых металлов образуют ион-ассоциативные комплексы. Образующиеся ионные ассоциаты интенсивно окрашены, растворяются в органических растворителях, на чем основано их применение для разработки экстракционно-спектрофотометрических методов определения ряда элементов.

Методы определения хрома (VI) с использованием в качестве реагентов акридинового оранжевого, риванола, нильского синего и других органических основных красителей различных классов описаны в [1]. Эти методы обладают достаточной чувствительностью, но интервал определяемых концентраций и рабочих значений кислотности довольно узок.

Между тем известно, что в водных растворах образующиеся ионные ассоциаты малорастворимы и выпадают в осадок. Подобные реакции В.И. Кузнецов назвал «цветными твердофазными реакциями» [2]. Образование «твердофазных» соединений было применено для амперометрического определения золота (III), платины (IV) и палладия (II) [3]. Известно также, что кроме галогенидных комплексов металлов с катионом основного красителя могут реагировать кислородсодержащие анионы MnO_4^- [4] и ReO_4^- [5].

Применение тетраметилтионина для амперометрического определения хрома (VI), по нашим данным, в литературе не описано. Изучению взаимодействия бихромат-ионов с тетраметилтионином с целью разработки амперометрического метода определения хрома и посвящена настоящая работа.

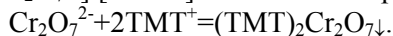
Экспериментальная часть. Раствор бихромата калия был приготовлен из фиксанала. Рабочий раствор тетраметилтионина (ТМТ) готовили растворе-

нием точно взятой навески препарата в горячей дистиллированной воде. Использовали растворы серной и соляной кислот квалификации ч.д.а. Амперометрическое титрование проводили на собранной схеме с индикаторным платиновым микроэлектродом ($l=4$ мм) и ртутиодидным электродом сравнения ($E=0,02$ В).

Изучение вольт-амперных характеристик реагирующих компонентов показало, что в условиях протекания химической реакции наблюдаются следующие электродные реакции: бихромат-ионы восстанавливаются на платиновом электроде при потенциале $E=+0,6$ В. Что касается электрохимического поведения тетраметилтионина, то отмечается как его восстановление ($E=+0,4-0$ В), так и окисление ($E=+1,2-1,4$ В). Таким образом, амперометрическое титрование бихромат-ионов возможно в двух вариантах: при $E=+0,2-0,4$ В по катодному току восстановления бихромата и ТМТ (V-образная кривая титрования) или при $E=+1,2-1,4$ В по анодному току окисления реактива (∟-образная кривая титрования).

При добавлении ТМТ к раствору бихромат-ионов наблюдается выпадение темно-синего осадка. Изучение влияния кислотности среды показало, что амперометрическое титрование возможно в 0,1–5,0 М растворах серной кислоты. В солянокислых растворах интервал оптимальной кислотности сужается (0,1–1,0 М), что можно объяснить образованием осадка ионного ассоциата с высокой концентрацией хлорид-ионов. В дальнейшем все титрования проводили при постоянной кислотности – в 0,1 М растворах серной кислоты.

Перегиб на кривых амперометрического титрования соответствует мольному соотношению $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]:[\text{TMT}^+]=1:2$ согласно реакции



Это вполне согласуется с теорией образования «твердофазных» соединений.

Линейная зависимость между величиной диффузионного тока и концентрацией хрома (VI) наблюдается в пределах $6,0 \cdot 10^{-5} - 1,36 \cdot 10^{-3}$ М (0,00624–0,14 мг/мл) в сернокислой среде и $6,8 \cdot 10^{-5} - 1,02 \cdot 10^{-3}$ М (0,007–0,104 мг/мл) в солянокислой среде.

На основании полученных данных разработан метод амперометрического титрования хрома (VI) в стандартной руде (образец № 10.42) следующего состава: Al – 5,31%, Mg – 8,22%, Ca – 0,68%, Fe – 12,10%, Cr – 32,80%.

Ход анализа. Разложение хромовой руды достигается спеканием со смесью двух частей Na_2CO_3 и одной части MgO при температуре 800–900°С. Навеску 0,5 г тонкоизмельченной руды смешивают с шестикратным количеством смеси соды и окиси магния на часовом стекле, переносят в кварцевый тигель, на дно которого предварительно насыпают немного соды с MgO. Сверху покрывают тонким слоем той же смеси. Тигель закрывают крышкой, помещают в муфель и спекают в течение 2–3 ч. По окончании процесса спек отстает от стенок, а покрывающая его смесь окрашивается в желтый цвет. Спек охлаждают, выщелачивают водой при кипячении. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают горячей водой. В нем содержатся оксиды магния и железа (III). Полученный раствор нейтрализуют серной кислотой (1:2) и доводят объем раствора до 250 мл дистиллированной водой. Аликвотную часть раствора титруют амперометрически рабочим раствором тетраметилтионина в оптимальных по кислотности условиях.

При содержании хрома в стандартной руде 32,80% получено 33,60% (относительная погрешность определения 2,44%), что может служить основанием для применения тетраметилтионина в качестве реагента для определения хрома (VI).

Кафедра аналитической химии

Поступило 02.06.2008

ЛИТЕРАТУРА

1. Арстамян Ж.М., Мкртчян К.К. Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, № 5, с. 944.
2. Кузнецов В.И. Доклады АН СССР, 1946, т. 2, № 3, с. 23.
3. Дарбинян Г.Г. Определение золота (III) и палладия (II) некоторыми основными органическими красителями с одним или двумя поляризованными электродами: Автореф. дис. на соискание уч. степ. канд. хим. наук. Ер., 1999, 20 с.
4. Овсепян Е.Н., Мехакян Л.А. Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 11, с. 894.
5. Гюльназарян Ш.А. Амперометрическое определение рения основными органическими красителями разных классов: Автореф. дис. на соискание уч. степ. канд. хим. наук. Ер., 2004, 21 с.
6. Анализ минерального сырья. Под ред. Ю.Н. Книпович, Ю.В. Морачевского. Л.: Химическая литература, 1956, с. 534.

Հ. Հ. ԳԱՐԲԻՆՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ, Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

ՔՐՈՄ (VI)-Ի ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼԹԻՈՆԻՆԻՆՈՎ
ԱՄՊԵՐԱՉԱՓԱԿԱՆ ՏԻՏՐՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ամփոփում

Ամպերաչափական տիտրման եղանակով ուսումնասիրվել է բիքրոմատ-իոնի փոխազդեցությունը տետրամեթիլթիոնինի հետ: Տիտրումը հնարավոր է ըստ ծծմբական թթվի 0,1–5,0 *Մ* և ըստ աղաթթվի 0,1–1,0 *Մ* թթվության տիրույթներում: Փոխազդող բաղադրիչների մոլային հարաբերությունը $[Cr_2O_7^{2-}]:[SUT^+]=1:2$:

Ամպերաչափական հիմնական օրենքին ենթակվելիությունը պահպանվում է բիքրոմատի $6,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,3 \cdot 10^{-3}$ *Մ* ($0,00624$ – $0,14$ *մգ/մլ*) լուծույթների տիտրման ընթացքում: Մշակված մեթոդիկական փորձարկվել է քրոմ պարունակող ապարի անալիզի օրինակով, որոշման հարաբերական սխալը՝ 2,44%:

H. H. DARBINYAN, G. N. SHAPOSHNIKOVA, H. G. KHACHATRYAN

DETERMINATION OF CHROMIUM (VI) BY MEANS OF AMPEROMETRIC TITRATION METHOD USING TETRAMETHYLTHIONIN

Summary

The interaction of bichromate ions with tetramethylthionin by means of amperometric titration method has been studied. The titration may be carried in the following acidity range: 0,1–5,0 *M* by sulfuric acid and 0,1–1,0 *M* by hydrochloric acid. The molar ration between the acting components equals $[Cr_2O_7^{2-}]:[TMT^+]=1:2$.

The obeying to the main law of amperometry continued during the titration of $6,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,3 \cdot 10^{-3}$ *M* ($0,00624$ – $0,14$ *mg/ml*) bichromate solutions. The technique worked out has been tested analyzing chromium-containing ore with acceptable determination error values (2,44% rel.).