

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

УДК 546.76 + 546.766

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХРОМА(VI) С ТИОМОЧЕВИНОЙ МЕТОДАМИ
ПОТЕНЦИОМЕТРИИ, СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ,
АМПЕРОМЕТРИИ И ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЕ
В ХРОМСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЕ

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

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. Алека Манукяна, 1
Факс: (37410) 570663; E-mail: gold@ysu.am

Поступило 24 VI 2008

Реакция взаимодействия хрома(VI) с тиомочевинной изучена методами потенциометрии, спектрофотометрии и амперометрии. Три независимыми методами установлено мольное соотношение реагирующих компонентов $[\text{Cr(VI)}]:[\text{TM}] = 1:3$. Определены оптимальные концентрации серной кислоты (0.9-3.5 M). Потенциометрическое титрование бихромата при помощи тиомочевинны может быть осуществлено в пределах концентраций хрома(VI) $2.0 \cdot 10^{-3}$ - $1.0 \cdot 10^{-1}$ M (0.208-10.4 мг/мл). Подчиняемость основному закону амперометрии соблюдается в интервале концентраций хрома(VI) $4.0 \cdot 10^{-5}$ - $2.0 \cdot 10^{-3}$ M (0.00416-0.208 мг/мл). Сочетание методов потенциометрического и амперометрического титрования создает возможность определения хрома(VI) в широком диапазоне концентраций $4.0 \cdot 10^{-5}$ - $1.0 \cdot 10^{-1}$ M (0.00416-10.4 мг/мл). Метод потенциометрического определения хрома(VI) тиомочевинной применен для его определения в стандартной хромсодержащей руде. Погрешность определения 0.61% отн.

Рис.3, библи. ссылок 7.

Для определения хрома применяются электрохимические методы анализа (кулонометрия, потенциометрия и амперометрическое титрование). Сконструирован и применен новый мембранный сенсор для определения хрома(III), основанный на новом S,N,O-основании Шиффа и приготовленный инкорпорированием *o*-нитрофенилоктилового эфира и тетрафенилбората натрия в пластифицированную поливинилхлорид-ную мембрану. Сенсор обладает нернстовским откликом в диапазоне концентраций $3.0 \cdot 10^{-6}$ - $1.6 \cdot 10^{-1}$ M. Время отклика 20 с. Электрод характеризуется высокой чувствительностью по отношению к хрому(III) в диапазоне pH 3,0-5,5 и успешно применен для его определения в сточных водах [1].

Описан оригинальный метод одновременно чувствительного и селективного *on-line* хемилюминесцентного определения Cr(III) и Cr(VI) с использованием капиллярного электрофореза. Определение проводят люминесцентным методом с пределами обнаружения $6.0 \cdot 10^{-13}$ M Cr(III) и $8.0 \cdot 10^{-12}$ M Cr(VI) [2].

Для определения больших концентраций широко применяется метод амперометрического титрования с использованием реакций окисления-восстановления, а именно, восстановление Cr(VI) до Cr(III) солью Мора [3], арсенитом [4], йодидом калия, а также окисление Cr(III) перманганатом калия [5] или гипохлоритом натрия [6].

Анализируя известные в литературе методы определения хрома, можно сделать следующие выводы: чувствительные методы определения хрома требуют применения сложной и дорогостоящей аппаратуры; реагенты, применяемые в амперометрии, либо недостаточно устойчивы (соль Мора, йодид, перманганат), либо токсичны (арсенит). Таким образом, разработка новых методов определения макро- и микроколичеств хрома и их применение для практических целей является актуальной задачей. В качестве реагента для определения хрома нами предложен тиокарбамид или тиомочевина (ТМ). ТМ обладает рядом ценных аналитических свойств: рабочие растворы готовят из точной навески перекристаллизованного препарата, они устойчивы во времени. ТМ доста-точно активна химически и электрохимически. Литературные данные о взаимодействии Cr(VI) с ТМ нам не известны.

Экспериментальная часть

Раствор бихромата калия готовили из фиксанала (0.1 N или 0.0166 M). Рабочий раствор $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (ТМ) готовили растворением в дистиллированной воде точной навески перекристаллизованного препарата. Использовали растворы серной и соляной кислот квалификации «ч.д.а.». Потенциометрические измерения проводили на рН-метре-милливольтметре «рН-121». Индикаторный электрод – платиновый ($S = 1 \text{ см}^2$), электрод сравнения – хлорсеребряный. Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре «СФ-4А». Амперометрическое титрование осуществляли на собранной установке с применением платинового индикаторного электрода ($l = 4 \text{ мм}$) и ртутрийодидного электрода сравнения ($E = + 0,02 \text{ В}$).

Потенциометрическое титрование бихромат-ионов ТМ проводили в широком интервале концентраций H_2SO_4 . Выяснилось, что титрование возможно в пределах кислотности 0.9-3.6 M по H_2SO_4 . Четко выраженный скачок потенциала наблюдается при мольном соотношении реагирующих компонентов $[Cr_2O_7^{2-}]:[TM]=1:3$ (рис. 1).

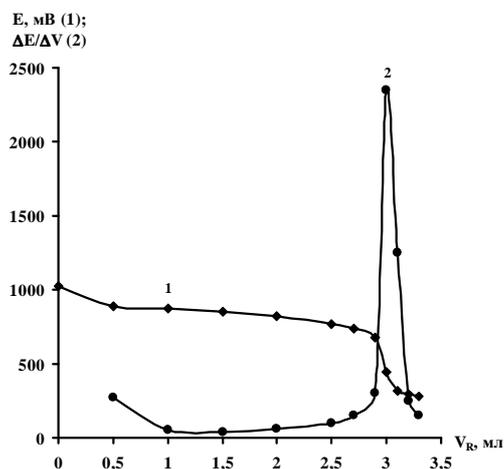
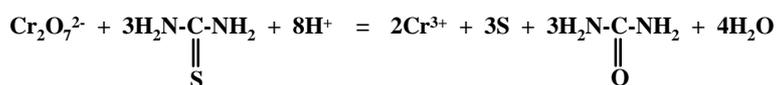
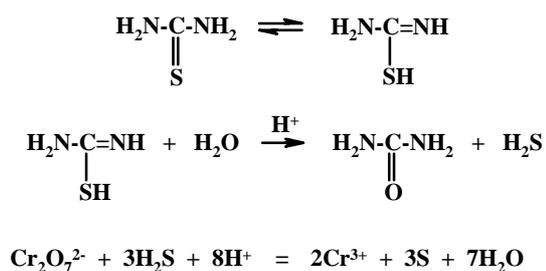


Рис. 1. Потенциометрическое титрование 1.0 мл $1.0 \cdot 10^{-1} M Cr(VI)$ ($10^{-1} M$ раствором ТМ в присутствии 1.8 M серной кислоты).

Следующим этапом работы было выявление концентраций бихромата, которые возможно определить потенциометрически. Указанное мольное соотношение сохраняется в интервале концентраций бихромат-ионов $2.0 \cdot 10^{-3} - 1.0 \cdot 10^{-1} M$ (0.208-10.4 мг/мл).

Потенциометрическое титрование в солянокислых растворах нецелесообразно из-за недостаточной воспроизводимости. Влияние азотной кислоты не исследовалось по причине её выраженных окислительных свойств.

Исходя из величин стандартных электродных потенциалов систем $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+} = +1.36 V$ и $S^0/S^{2-} = +0.14 V$ взаимодействие бихромат-ионов с ТМ можно представить следующим рядом последовательных реакций:



Действительно, при высокой концентрации реагирующих компонентов наблюдается выделение элементарной серы в виде осадка. Изменение окраски от оранжевой до зеленой при добавлении к раствору бихромата избытка ТМ было положено в основу спектрофотометрических измерений для системы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ТМ. Спектры светопоглощения бихромата и продукта его взаимодействия с ТМ представлены на рис. 2. В подтверждение того, что в результате взаимодействия бихромата с ТМ образуется хром(III), были сняты спектры светопоглощения растворов сульфата хрома(III) и продукта взаимодействия бихромата с ТМ (рис. 3).

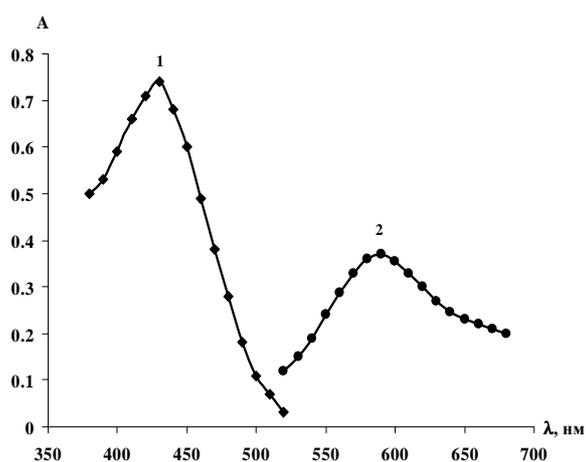


Рис. 2. Электронные спектры светопоглощения: 1 – 1.0 мл $1.0 \cdot 10^{-1}$ М $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; 2 – 1.0 мл $1.0 \cdot 10^{-1}$ М $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в присутствии 10.0 мл $1.0 \cdot 10^{-1}$ М ТМ; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2.0$ М; $l = 2$ см.

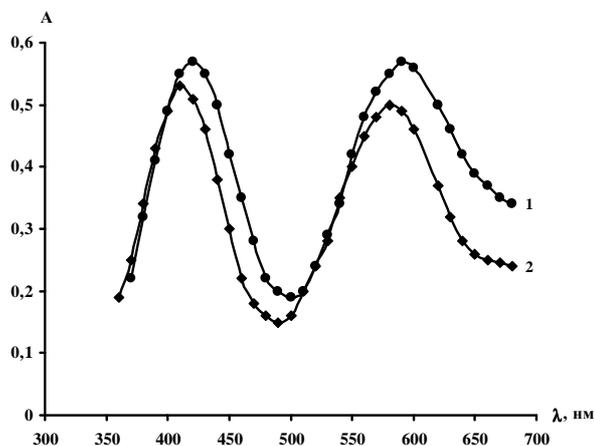


Рис. 3. Спектры светопоглощения: 1 – 1.0 мл $1.0 \cdot 10^{-2}$ M $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; 2 – 1.0 мл $1.0 \cdot 10^{-2}$ M $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ + 24.0 мл $1.0 \cdot 10^{-1}$ M [TM]; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2.0$ M; $l = 5$ см.

Идентичность полученных спектров подтверждает образование хрома(III) при взаимодействии ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и ТМ. Методом мольных отношений выяснена стехиометрия протекающей реакции. Мольное соотношение $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]:[\text{TM}]=1:3$ подтверждает данные потенциометрического титрования.

Восстановление бихромат-иона на платиновом электроде в области +0.7-0.0 В и анодное окисление тиомочевины при потенциале +0.8 В могут быть положены в основу амперометрического определения бихромата тиомочевинной.

Титрование по току восстановления бихромата проводили при потенциале +0,2 В, а по току окисления ТМ – при +1,0 В. Кривые амперометрического титрования имеют $_/_$ - или $_ \backslash$ -образный вид, соответственно.

Интервал подчиняемости основному закону амперометрии определяли титрованием растворов с различной концентрацией бихромат-ионов в оптимальных по кислотности условиях. Он составляет $4.0 \cdot 10^{-5}$ - $2.0 \cdot 10^{-3}$ M (0.00416 - 0.208 мг/мл).

Перегиб на кривых амперометрического титрования соответствует мольному соотношению $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]:[\text{TM}] = 1:3$, что согласуется с данными, полученными потенциометрическим и спектрофотометрическим методами.

На основании проведенных исследований разработан метод потенциометрического определения хрома(VI) при помощи ТМ, апробированный путем анализа хромсодержащей руды (образец № 10.42), имеющей следующий паспортный состав: Al – 5.31%, Mg – 8.22%, Ca – 0.68%, Ti – 12.1%, Cr – 32.8%.

Ход анализа. Разложение хромовой руды проводится путем спекания со смесью двух весовых частей Na_2CO_3 и одной части MgO при 800-900°C [7]. Навеску 0.5 г тонкоизмельченной руды смешивают с 6-кратным количеством смеси соды и окиси магния на часовом стекле, переносят в кварцевый тигель, на дно которого предварительно насыпают немного смеси соды и окиси магния и сверху покрывают тонким слоем той же смеси. Тигель закрывают крышкой, помещают в муфель и спекают в течение 2-3 ч. По окончании спек отстает от стенок, и покрывающая его смесь окрашивается в желтый цвет. Спек охлаждают, выщелачивают водой при кипячении. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают дистиллированной водой. В нем остаются оксиды железа(III) и магния. Полученный раствор нейтрализуют серной кислотой (1:2) и доводят объем раствора до 250.0 мл дистиллированной водой. Аликвотную часть раствора титруют потенциометрически в оптимальных условиях. При

паспортном содержании хрома в стандартной руде 32.8% найдено (33.0±0.92)%, погрешность определения 0.61% отн.

**ԹԻՈՍԻԶԱՆՅՈՒԹԻ ՀԵՏ ՔՐՈՄ(VI)-Ի ՓՈԽԱԶԴԵՅՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ
ՊՈՏԵՆՑԻԱԶՈՓԱԿԱՆ, ՍՊԵԿՏՐՈՒՄՆԱԶՈՓԱԿԱՆ, ԱՄՊԵՐՈՄԵՏՐԱԿԱՆ
ԵՂԱՆԱԿՆԵՐՈՎ ԵՎ ՆՐԱ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՔՐՈՄ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԱՆՔՈՒՄ**

Հ. Հ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ և Հ. Գ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ

Թիոմիզանյութի (ԹՄ) հետ քրոմ(VI)-ի փոխազդեցությունը ուսումնասիրվել է պոտենցիաչափական, սպեկտրալուսաչափական և ամպերաչափական եղանակներով: Իրարից անկախ երեք եղանակներով հաստատվել է փոխազդող բաղադրիչների մոլային հարաբերակցությունը՝ $[Cr(VI)]:[ԹՄ] = 1:3$: Որոշվել են ծծմբական թթվի օպտիմալ կոնցենտրացիաները (0.9-3.5 Մ): ԹՄ-ի օգնությամբ բիքրոմատի տիտրումը հնարավոր է իրականացնել քրոմ(VI)-ի $2.0 \cdot 10^{-3}$ - $1.0 \cdot 10^{-1}$ Մ (0.208-10.4 մգ/մլ) կոնցենտրացիաների տիրույթում: Ամպերաչափության հիմնական օրենքին ենթարկվելը դիտվում է $2.0 \cdot 10^{-3}$ - $1.0 \cdot 10^{-1}$ Մ (0.208-10.4 մգ/մլ) քրոմ(VI)-ի կոնցենտրացիաների տիրույթում: Պոտենցիաչափական եվ ամպերաչափական տիտրման եղանակների համադրությունը հնարավորություն է ստեղծում որոշել քրոմ(VI)-ը կոնցենտրացիաների լայն տիրույթում՝ $4.0 \cdot 10^{-5}$ - $1.0 \cdot 10^{-1}$ Մ (0.00416-10.4 մգ/մլ): ԹՄ-ով քրոմ(VI)-ի պոտենցիաչափական տիտրման եղանակը կիրառվել է քրոմ պարունակող ստանդարտ հանքում նրա որոշման համար:

Որոշման սխալը կազմում է 0.61%:

**THE STUDY OF THE INTERACTION OF CHROMIUM(VI) WITH THIOUREA BY MEANS
OF POTENTIOMETRY, SPECTROPHOTOMETRY, AMPEROMETRY METHODS AND
ITS DETERMINATION
IN THE CROMIUM-CONTAINING ORE**

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

Yerevan State University
1, Alex Manoogian Str., 0025, Yerevan, Armenia
Fax: (37410) 570663, E – mail: gold@ysu.am

The interaction of chromium(VI) with thiourea (TU) has been studied by means of potentiometry, spectrophotometry and amperometry methods. The molar ratio of the interacting components $[Cr(VI)]:[TU]=1:3$ has been established by means of the three independent methods.

The optimal concentrations of H_2SO_4 (0.9-3.5 M) have been determined. The potentiometric titration of dichromate by TU may be realized within the following range of the chromium(VI) concentrations $2.0 \cdot 10^{-3}$ - $1.0 \cdot 10^{-1}$ M (0.208-10.4 mg/ml).

The conformity with the amperometry basic law adhered within the $4.0 \cdot 10^{-5}$ - $2.0 \cdot 10^{-3}$ M (0.00416-0.208 mg/ml) chromium(VI) concentrations. The combination of the potentiometric and amperometric titration methods creates a possibility to determine chromium(VI) within the wide range of chromium(VI) concentrations $4.0 \cdot 10^{-5}$ - $1.0 \cdot 10^{-1}$ M (0.00416-10.4 mg/ml).

The method of potentiometric titration of chromium by TU has been applied for its determination in the standard chromium containing ore. Determination error is 0.61% relative.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ganjali Mohhmad Reza, Emami Mehdi, Salavati-Niazari Masond* //Anal. Lett, 2003, №13, p.2735. (РЖХим 04.05-19 Г.183).
- [2] *Yang We-Ping, Zhang Zhu-Jun* //Anal. Chim. Acta, 2003, v. 485, №2, p. 160. (РЖХим 04.03-19 Г.135).
- [3] *Сонгина О.А., Захаров В.А.* Амперометрическое титрование. М., Химия, 1979, с. 290.
- [4] *Шапошникова Г.Н.* // Арм. хим. ж., 1975, т. 28, №8, с. 667.
- [5] *Michalski E., Pawlyk N.* // Soc. Scient. Lodz. Acta Chim., 1966, v. 11, p. 539.
- [6] *Пирская Т.Х., Масалович В.М., Агасян П.К.* // Зав. лаб., 1976, т. 42, №7, с. 786.
- [7] Анализ минерального сырья / под ред. *Ю.Н. Книпович, Ю.В. Морачевского.* Л., Химическая литература, с. 382.