

ОРИГИНАЛЬНЫЕ  
СТАТЬИ

УДК 543.544:543.1

**ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНОЕ ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
ФОРМ ХРОМА(III) И (VI)  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИПОЛЯРНОГО СОРБЕНТА КанК-АСт**

© 1995 г. А. М. Долгоносков

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН  
117975 Москва, ул. Косыгина, 19*

Поступила в редакцию 26.11.93 г.

Существующие способы определения форм Cr(III и VI) обычно включают пробоподготовку, основанную на двух принципах. Первый имеет целью разделение катионной(III) и анионной(VI) форм на ионообменниках, элюирование и последующее определение суммарного содержания хрома в полученных фракциях традиционными методами, например, атомно-абсорбционной спектроскопией [1]. Второй принцип использует комплексообразование с переводом Cr(III) в комплексы, удобные для детектирования. Используют также и раздельное определение форм хрома с помощью катионной (Cr(III)) и анионной хроматографии (Cr(VI)), а также различные сочетания перечисленных способов [2]. Недостатком указанных процедур является способность применяемых в них материалов неконтролируемо влиять на очень подвижное равновесие в окислительно-восстановительной системе анализируемого образца. Такое негативное действие оказывают не только ионообменники, используемые для пробоподготовки или в качестве хроматографических носителей, комплексообразователи и компоненты подвижной фазы, но и металлические капилляры, фильтры и корпус разделяющей колонки. В связи с этим указанные выше способы могут иметь значительную и заранее неизвестную систематическую погрешность при определении каждой из форм.

Предлагаемый способ определения форм хрома лишен указанных недостатков. К его достоинствам также можно отнести высокую селективность анализа, одновременность определения (используется однократный ввод пробы) и низкие пределы обнаружения каждой из форм хрома.

Описываемый способ основан на использовании биполярного разделяющего ионообменника для деления ионов образца по знаку заряда (остановка катионов и элюирование анионов), дозировании реакционноспособного агента, переводящего катионы металла в его оксоанионы и элюировании получающихся анионов после анионов пробы.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Эксперименты проводились на ионном хроматографе ХПИ-1 (ДОКБА, Дзержинск, Нижегородская область, Россия) с кондуктометрическим детектором. Аналитическая система включала в себя: дозатор с дозирующей петлей объемом 30 мкл; разделяющую колонку 100 × 3 мм с сорбентом КанК-АСт зернением 15 мкм и емкостью по анионам 10 мкэкв/мл [3]; подавляющую колонку 120 × 5 мм с катионообменником КУ-2 в H<sup>+</sup>-форме, зернением 50 мкм. Элюент представлял собой 5 мМ водный раствор карбоната натрия и 0.22 мМ иодата калия. Расход элюента – 0.9 мл/мин. В качестве реагента-окислителя использовали 20%-й раствор пероксида водорода. Исследуемые растворы хрома готовили разбавлением бидистиллированной водой 1 мМ CrCl<sub>3</sub> и 1 мМ K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Все реактивы были х. ч. фирмы "РЕАХИМ" (Россия).

Все эксперименты (около 60 опытов) проводились с использованием одной и той же разделяющей колонки, так же как и остальных элементов хроматографа.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

**1. Выбор состава элюента для компенсации восстановительного потенциала аналитической системы.** Для эффективного элюирования CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-иона в двухколоночном варианте ионной хроматографии использовали элюент на базе раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. В предварительных экспериментах было обнаружено, что применяемая аналитическая система обладает восстановительным потенциалом, достаточным для нарушения баланса форм хрома при их определении. Поэтому в элюент вводили добавку сравнительно слабого окислителя. Наиболее подходящим для указанной цели как по ионообменным, так и по окислительно-восстановительным свойствам оказался IO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ион. В щелочной среде карбонатного элюен-

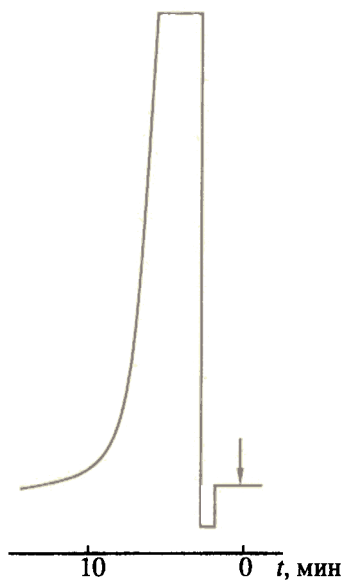


Рис. 1. Хроматограмма окислителя,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (условия указаны в экспериментальной части).

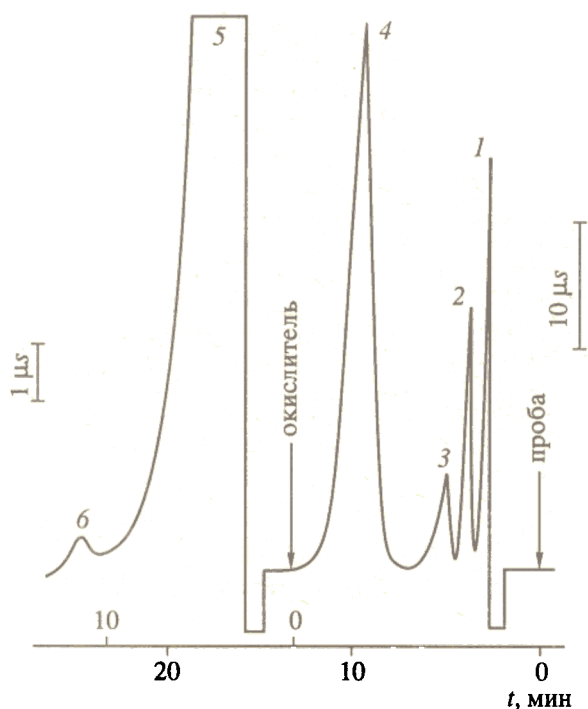
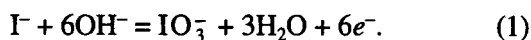


Рис. 2. Определение форм хрома. Смесь содержит: 1 —  $\text{Cl}^-$ , 2 —  $\text{SO}_4^{2-}$ , 3 —  $\text{NO}_3^-$ , 4 —  $\text{CrO}_4^{2-}$  (12 мг/л), 5 — системный пик, 6 —  $\text{Cr}^{3+}$  (0.5 мг/л).

та (рН 10.9)  $\text{IO}_3^-$ -ион восстанавливается, согласно реакции:



Стандартный потенциал этой реакции равен  $-0.26$  В. Используя константы ионообменного равновесия на сильноосновном анионообменнике

емкостью 10 мкэкв/мл для  $\text{I}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{OH}^-$ -ионов, равные при обмене на  $\text{Cl}^-$ -ион соответственно: 20, 0.25; 0.3; 0.1, найдено выражение для зависимости окислительного потенциала элюента от концентрации иодат-иона и рН:

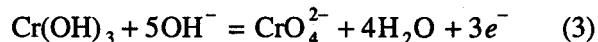
$$\dot{O} = -1.08 + 0.059\text{pH} - 0.01 \lg[\text{IO}_3^-]. \quad (2)$$

Значение  $E$  в описанном в экспериментальной части элюенте равно  $-0.45$  В. По-видимому этот потенциал требуется для компенсации восстановительного потенциала пары  $\text{Ni}/\text{NiCO}_3$  (0.45 В), которая образуется на элементах аналитической системы, изготовленных из нержавеющей стали.

Анализ формулы (2) показывает, что потенциал  $E$  элюента существенно зависит от рН и очень слабо от концентрации  $\text{IO}_3^-$ . Значение первого фактора достаточно стабильно, так как элюент готовят на базе карбонатного буфера с рН вблизи точки эквивалентности. Второй фактор позволяет очень точно отрегулировать значение  $E$ : изменение концентрации  $\text{IO}_3^-$ -иона вблизи выбранной точки на 5% вызывает изменение потенциала на 0.2 мВ, то есть на 0.5%.

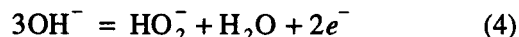
Десятки экспериментов, поставленных для образцов, содержащих отдельные формы хрома, показали, что описанный элюент надежно стабилизировал окислительно-восстановительный потенциал системы и не допускал (в пределах чувствительности анализа) произвольных переходов форм хрома в процессе анализа.

**2. Окислительно-восстановительное равновесие форм хрома.** Стандартный потенциал полуреакции



равен 0.13 В.

**3. Выбор реагента-окислителя.** Наиболее удачным для количественного наколочного окисления катионов  $\text{Cr}(\text{III})$  и не мешающим определению оксоаниона является  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В щелочной среде стандартный потенциал полуреакции



равен  $-0.88$  В, что вполне достаточно для количественного окисления  $\text{Cr}(\text{III})$ . Образующийся в реакции (4)  $\text{OH}^-$ -ион нейтрализуется в подавляющей колонке и не дает пика. Тем не менее, при дозировании в хроматографическую систему 20%-го  $\text{H}_2\text{O}_2$  можно наблюдать большой пик, связанный с изменением ионообменного равновесия в системе и не мешающий определению  $\text{CrO}_4^{2-}$  (рис. 1).

Эксперименты по одновременному определению форм хрома проводили по следующей схеме. 1) Дозирование в поток элюента образца и определение его анионов, включая и  $\text{CrO}_4^{2-}$ -ион. Как показано на рис. 2, создаваемые условия позволяют одновременно определять такие анионы, как

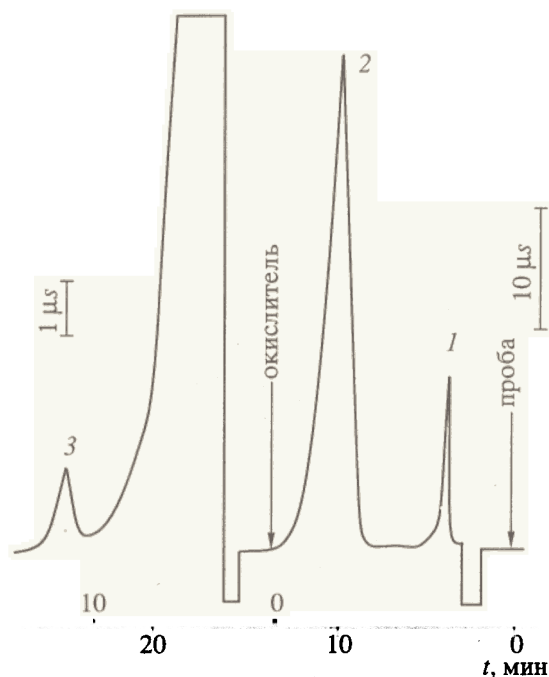


Рис. 3. Определение форм хрома в натурном растворе хромового электролита (разбавление 1 : 1000).

Пики: 1 –  $\text{SO}_4^{2-}$ , 2 –  $\text{CrO}_4^{2-}$ , 3 –  $\text{Cr}^{3+}$ .

$\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Их устойчивое детектирование возможно на уровне концентраций 0.2 мг/л и выше. При дозировании образца содержащийся в нем Cr(III) останавливается на катионообменной части сорбента КанК-Аст в начальном слое загрузки колонки. 2) Промывание дозатора водой. 3) Дозирование реагента-окислителя и элюирование  $\text{CrO}_4^{2-}$ -иона, полученного в результате окисления Cr(III). Эта операция производится после выхода всех анионов образца; здесь также устанавливают необходимую для определения Cr(III) чувствительность прибора. Если обнаруженное количество Cr(III) превышает предел правильности анализа, то операцию 3) следует повторить.

Методика имеет следующие характеристики. Время удерживания  $\text{CrO}_4^{2-}$ -иона зависит от его кон-

центрации и составляет  $13.5 \pm 0.5$  мин для концентраций 0.2 - 2.0 мг/л;  $11 \pm 2$  мин для 2.0 - 50.0 мг/л (большей концентрации соответствует меньшее время). Градуировочный график для  $\text{CrO}_4^{2-}$ -иона в интервале 0.2 - 10.0 мг/л нелинеен в пределах 5%, а в интервале 10 - 50 мг/л нелинеен в пределах 10%. Правильность методики оценивали по способу "введено-найдено". При этом обнаружили, что предел правильности (верхний) определения Cr(III) составляет 0.2 мМ: при этой концентрации количество катионов хрома, не смываемых при однократном вводе реагента составляет 10% от содержания в образце. Для повышения этого предела следует увеличить либо концентрацию реагента, либо его вводимый объем. Методика имеет среднеквадратичную ошибку не более 5% в среднем интервале (0.02 - 0.2 мМ), на краях интервала (0.005 - 0.5 мМ) – не более 10%. Отношение концентраций (моль/моль) одновременно определяемых форм хрома может превышать 100. Следует также отметить, что в процессе эксплуатации изменений свойств аналитической системы не наблюдалось.

Иллюстрацией высокой селективности методики служат результаты анализа раствора хромового электролита (рис. 3), в котором одновременно с сульфатом (50 г/л) и бихроматом (169 г/л) определены катионы хрома (2 г/л).

### ВЫВОДЫ

Описан способ одновременного определения форм хрома, исключающий нарушение их первоначального равновесия. Используется двухколоночный вариант ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием. Методика имеет высокую селективность – более 100 для отношения Cr(VI)/Cr(III), и низкие пределы обнаружения (около 0.2 мг/л по каждой из форм).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson A. // Anal. Chim. Acta. 1990. V. 238. P. 273.
2. Gjerde D.T., Wiederin D.R., Smith F.G., Mattson B.M. // J. Chromatogr. 1993. V. 73. P. 640.
3. Долгоносов А.М. Патент РФ 1161513 (1992). А. с. СССР 1161513. Б. И. № 22. (1985).

## Highly Selective Simultaneous Determination of Chromium(III) and (VI) Forms Using the Bipolar Sorbent KanK-ASt

A. M. Dolgonosov

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 19, Moscow, 117975 Russia

A method for the simultaneous determination of chromium forms was described. This method eliminates the disturbance of the initial equilibrium of these forms. The two-column variant of ion chromatography with conductometric detection was used. This method was characterized by high selectivity (the ratio Cr(VI)/Cr(III) was higher than 100) and low detection limits (about 0.2 mg/L for each of the forms).