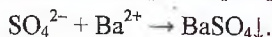


И.М. Жарский, проф., канд. хим. наук;  
А.А. Черник, доц., канд. хим. наук; А.К. Болвако, асп.;  
Н.П. Шагченко, М.А. Пашкович (БГУ, г. Минск)

### ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФАТ ИОНОВ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ ХРОМИРОВАНИЯ

Фототурбидиметрическое определение сульфатов основано на определении оптической плотности раствора при протекании реакции:



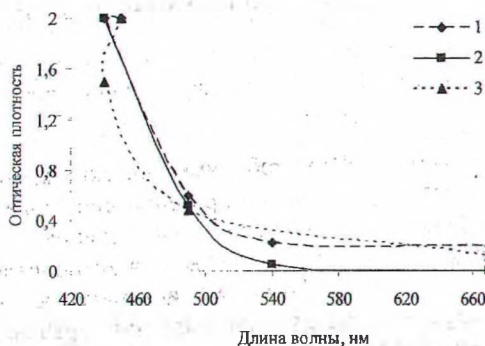
Однако существующие фототурбидиметрические методики не адаптированы для анализа электролита хромирования, содержащие значительный избыток дихромовой кислоты по сравнению с серной.

Для разработки методики количественного определения  $\text{SO}_4^{2-}$  в электролите хромирования фототурбидиметрическим методом были получены спектры поглощения для различных рабочих сред (рисунок 1). В качестве коллоидообразователя применялся насыщенный раствор  $\text{BaCl}_2$  с использованием стабилизатора 0,5 % раствора агара-агара. Для построения градуировочных зависимостей применялись 0,001 н. растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при разбавлении анализируемого раствора (состав, г/дм<sup>3</sup>:  $\text{CrO}_3 - 250$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 2,5$ ) таким образом, чтобы оптическая плотность суспензии, образующейся при добавлении максимального объема добавки, не превышала 1,0-1,2. В качестве холостого раствора использовался раствор, содержащий такое же количество  $\text{BaCl}_2$  и агара-агара как и анализируемая проба с целью исключения влияния этих компонентов на значение оптической плотности исследуемой системы.

Как следует из рисунка 1, область рабочих величин оптической плотности электролита и суспензии лежит в диапазоне длин волн  $\lambda = 470-550$  нм. Использование холостого раствора вместо воды в качестве раствора сравнения изменяет ход спектра для суспензии, но не смещает рабочий диапазон длин волн. На основании этого для дальнейших исследований была выбрана длина волны 540 нм, в качестве раствора сравнения использовалась холостая проба, включающая в состав  $\text{BaCl}_2$  и агар-агар такой же концентрации, как и в анализируемой пробе.

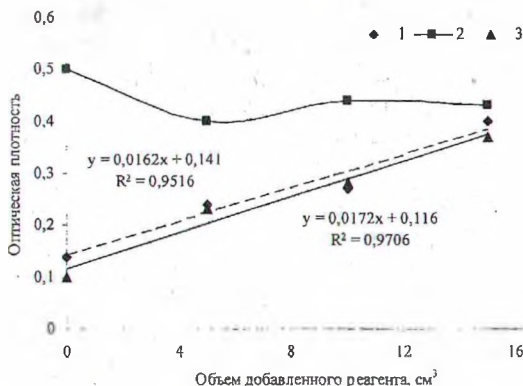
Как следует из рисунка 2, в качестве реагента при определении по методу добавок возможно использовать как  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , так и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Угловой коэффициент зависимости оптической плотности от объема добавленного раствора при этом увеличивается от 0,0162 при использовании сульфата натрия до 0,0172 при использовании серной кисло-

ты, что свидетельствует о большей чувствительности метода при использовании  $H_2SO_4$ . Это может быть обусловлено введением в раствор катионов  $H^+$ , изначально содержащихся в электролите. Кроме того, достоверность аппроксимации при использовании  $H_2SO_4$  выше и составляет приблизительно 0,97, что практически достаточно для определения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости.



1 – суспензия  $BaCl_2 + Na_2SO_4$  относительно  $H_2O$ ; 2 – электролит относительно  $H_2O$ ; суспензия  $BaCl_2 + Na_2SO_4$  относительно холостого раствора

**Рисунок 1 – Спектры поглощения**

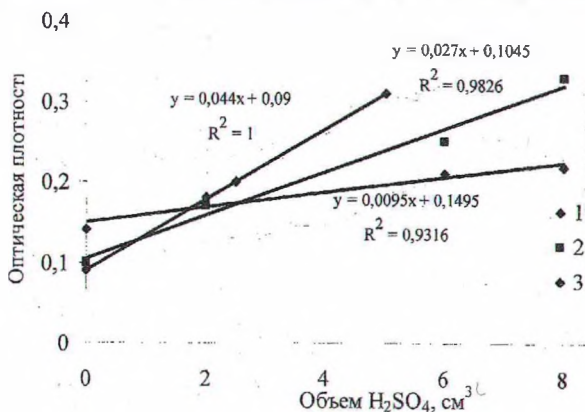


1 – 0.001 н.  $Na_2SO_4$ ; 2 – 0.001 н.  $H_2SO_4$  + фон 0,1 н.  $HNO_3$ ; 3 – 0.001 н.  $H_2SO_4$

**Рисунок 2 – Градуировочные кривые по методу добавок**

На рисунке 3 показаны калибровочные кривые для определения сульфат-ионов в растворах с различной концентрацией  $SO_4^{2-}$ . Как следует из рисунка 3, с ростом концентрации происходит значительное снижение угла наклона зависимости оптической плотности от объема

добавленного реагента, что приводит к уменьшению чувствительности метода и понижению параметров точности и воспроизводимости.



Массовая концентрация  $SO_4^{2-}$  в растворе, г/дм<sup>3</sup>: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 5

Рисунок 3 – Градуировочные кривые для растворов с разной концентрацией

Величина достоверности аппроксимации также снижается с возрастанием концентрации сульфат-ионов в растворе – от 1,0 при 1 г/дм<sup>3</sup> до 0,93 при 5 г/дм<sup>3</sup>. Исходя из этого, установлено, что с достаточной точностью турбидиметрическое определение сульфатов возможно в диапазоне концентраций 0,5–5,0 г/дм<sup>3</sup>.

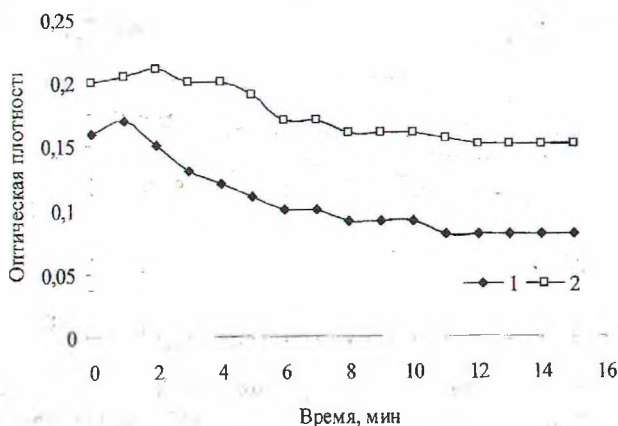
Период времени, в течение которого осуществляется фотометрирование анализируемого раствора, оказывает значительное влияние на метрологические характеристики методики. Как следует из рисунка 4, с течением времени происходит снижение оптической плотности образовавшегося коллоидного раствора с выходом на плато, что обусловлено кинетикой процесса седиментации. Поэтому целесообразно осуществлять колориметрирование в течение первых 2 мин после образования смеси, когда оптическая плотность максимальна и незначительно изменяется в течение времени. Кроме того, длительная выдержка раствора (более 10 мин, до выхода на плато) значительно увеличивает продолжительность анализа и уменьшает величину измеряемой оптической плотности.

Расчет массовой концентрации сульфат-ионов, г/дм<sup>3</sup>, производится по формуле:

$$C = \frac{C_1 V_1}{V_2} \cdot 48 \cdot K$$

где  $C_1$  – молярная концентрация раствора  $H_2SO_4$ , моль экв/дм<sup>3</sup>;  $V_1$  – объем серой кислоты, найденный по калибровочному графику, см<sup>3</sup>;  $V_2$

– объем мерной колбы, используемой для фотоколориметрирования, см<sup>3</sup>; 48 – молярная масса эквивалента сульфат-аниона, г/моль экв; К – коэффициент, учитывающий разбавление анализируемой пробы.



Состав растворов, г/дм<sup>3</sup>: 1) CrO<sub>3</sub> – 250, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 2,5;  
2) CrO<sub>3</sub> – 250, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 2,5; Cr<sup>3+</sup> – 3

Рисунок 4 – Зависимость оптической плотности растворов, от времени

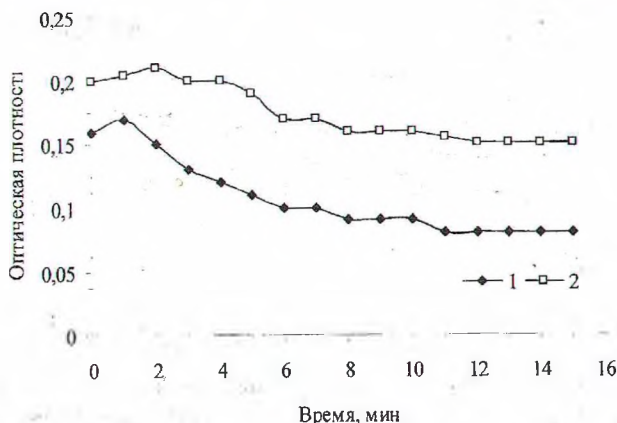
Градуировочная зависимость удовлетворительно линеаризуется при массовой концентрации сульфатов в исходном растворе от 0,5 до 5,0 г/дм<sup>3</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Проведенные исследования показали, что данная методика обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблице.

Таблица – Метрологические характеристики методики

Массовая концентрация сульфатов, X, г/дм <sup>3</sup>	Стандартное отклонение повторяемости, S <sub>r</sub> , г/дм <sup>3</sup>	Стандартное отклонение воспроизводимости, S <sub>R</sub> , г/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (абсолютная погрешность), ± Δ, г/дм <sup>3</sup>
От 0,5 до 5,0, включ.	0,053X - 0,026	0,0565X - 0,0286	0,124X - 0,046

Таким образом, установлено, что количественное фототурбидиметрическое определение сульфат-ионов в электролите хромирования методом добавок возможно при длине волны 540 нм, с использованием в качестве реагента 0.001 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при колориметрировании в течение 2-4 мин после приготовления пробы.

— объем мерной колбы, используемой для фотоколориметрирования, см<sup>3</sup>; 48 — молярная масса эквивалента сульфат-аниона, г/моль экв; К — коэффициент, учитывающий разбавление анализируемой пробы.



Состав растворов, г/дм<sup>3</sup>: 1) CrO<sub>3</sub> — 250, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 2,5;  
2) CrO<sub>3</sub> — 250, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 2,5; Cr<sup>3+</sup> — 3

Рисунок 4 — Зависимость оптической плотности растворов, от времени

Градуировочная зависимость удовлетворительно линеаризуется при массовой концентрации сульфатов в исходном растворе от 0,5 до 5,0 г/дм<sup>3</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Проведенные исследования показали, что данная методика обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблице.

Таблица — Метрологические характеристики методики

Массовая концентрация сульфатов, X, г/дм <sup>3</sup>	Стандартное отклонение повторяемости, S <sub>r</sub> , г/дм <sup>3</sup>	Стандартное отклонение воспроизводимости, S <sub>R</sub> , г/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (абсолютная погрешность), ± Δ, г/дм <sup>3</sup>
От 0,5 до 5,0.включ.	0,053X - 0,026	0,0565X - 0,0286	0,124X - 0,046

Таким образом, установлено, что количественное фототурбидиметрическое определение сульфат-ионов в электролите хромирования методом добавок возможно при длине волны 540 нм, с использованием в качестве реагента 0.001 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при колориметрировании в течение 2-4 мин после приготовления пробы.