

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСОАНИОНОВ ХЛОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕДОКС-ИНДИКАТОРОВ

**Е.В. Елипашева, Е.В. Наянова, П.Н. Куликов, Г.М. Сергеев, В.П. Сергеева**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

*Химический факультет*

*603950, ГСП-20, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.*

*GenMich@rambler.ru*

Поступила в редакцию 1 декабря 2011 г.

Предложено описание кислотно-основных и редокс-равновесий в растворах, содержащих оксоанионы хлора. Рассчитаны диаграммы Пурбе («Е-рН») для гипохлорит-, хлорит-, хлорат- и перхлорат-ионов, а также «критические потенциалы разложения» редокс-индикаторов (индигокармина, метиленового голубого, вариаминового синего, сафранина Т), подвергающихся окислительной деструкции. Найдены оптимальные условия и дана оценка предельных возможностей избирательного фотометрического определения некоторых оксоанионов хлора, обусловленные особенностями строения редокс-индикаторов.

**Ключевые слова:** оксоанионы хлора, фотометрическое определение, редокс-индикаторы.

**Елипашева Елена Валерьевна – к.х.н., ассистент кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.**

Область научных интересов – экологический мониторинг природных и питьевых вод методами фотометрии и ионной хроматографии.

Автор 24 статей.

**Наянова Елена Владимировна – магистр кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.**

Область научных интересов – фотометрия оксоанионов хлора в питьевых водах с использованием редокс - индикаторов различных классов.

**Куликов Павел Николаевич – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.**

Область научных интересов – фотометрия и ионная хроматография миграционных форм экотоксикантов в питьевых и природных водах.

Автор 4 статей.

**Сергеев Геннадий Михайлович – д.х.н., профессор, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.**

Область научных интересов – вещественный анализ объектов окружающей среды инструментальными методами.

Автор около 200 публикаций.

**Сергеева Вера Павловна – к.х.н, доцент, доцент кафедры физической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.**

Область научных интересов – электрохимия растворов, расчеты равновесий в гомогенных и гетерогенных системах.

Автор около 50 публикаций.

## Оксоанионы хлора как продукты дезинфекции вод хлорсодержащими реагентами [1-12]

При обработке питьевой воды одним из перспективных дезинфектантов – диоксидом хлора, образуются хлорид-, хлорит- и хлорат-ионы [13]. Хлориты являются основным продуктом такого способа обеззараживания воды; они устойчивы в щелочных средах, в кислых растворах протекает реакция диспропорционирования:  $4\text{ClO}_2^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{ClO}_2 + \text{ClO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ .

Гипохлориты (чаще гипохлорит кальция) используются как заменители хлора при обеззараживании вод. Гипохлорит – наименее устойчивый ион по сравнению с другими оксоанионами хлора. Для него характерны внутримолекулярные редокс-реакции ( $2\text{ClO}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- + \text{O}_2$ ;  $3\text{ClO}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- + \text{ClO}_3^-$ ), редокс-реакция диспропорционирования ( $2\text{HClO} + \text{ClO}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$ ), а также взаимодействия с хлором ( $4\text{ClO}_2^- + 3\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{ClO}_3^- + 2\text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ + 6\text{Cl}^-$ ) и хлорид-ионами в кислой среде ( $\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ ).

Хлораты как продукты дезинфекции вод образуются по различным причинам. Одна из них – взаимодействие диоксида хлора с органическими веществами, содержащимися в воде, с образованием хлорита, который затем окисляется до хлората озоном или гипохлоритом, если последние используют одновременно с диоксидом хлора. Другая причина – хлораты образуются непосредственно при получении диоксида хлора как обеззараживающего агента. Кроме этого, хлораты являются примесью в гипохлоритных растворах. Для хлоратов характерно взаимодействие с хлорид-ионами:  $\text{ClO}_3^- + 5\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{ClO}_3^- + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Перхлораты характеризуются наибольшей устойчивостью; они присутствуют в технических растворах гипохлорита натрия. Согласно СанПиН [14] в воде централизованных систем питьевого водоснабжения предельно допустимые концентрации хлорит-, хлорат- и перхлорат-ионов составляют соответственно 0.2; 20 и 5 мг/дм<sup>3</sup>.

## Фотометрические методы безэкстракционного отдельного определения оксоанионов хлора

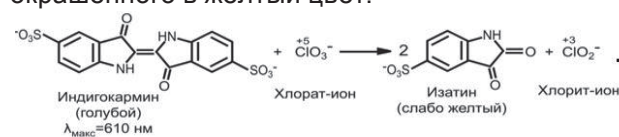
При отдельном фотометрическом определении оксоанионов хлора в смеси используют различные органические реагенты и маскирующие вещества [15-17]. В качестве фотометрических реактивов применяют N,N'-диэтил-п-фенилендиамин, о-толидин, тирозин и другие. Однако на избирательность определения хлоридсодержащих анионов хлора оказывают влияние другие компоненты питьевых вод, про-

являющие окислительно-восстановительные свойства. Маскирующими соединениями являются: пероксид водорода; сульфит натрия или гидразин для восстановления гипохлорит-ионов; нитрит – для удаления хлоратов и т.д.

Систематические исследования Романаускаса Э.И. [18] были посвящены, в том числе, фотометрическому косвенному определению  $\text{ClO}^-$  и  $\text{ClO}_2^-$ -ионов, основанному на окислении иодида и взаимодействии продуктов окисления с некоторыми трифенилметановыми красителями. Однако избирательность таких фотометрических реакций не высока. В настоящее время продолжают исследования в этом направлении, используя красители родаминового ряда и регистрацию спектра флуоресценции [19].

Разработана методика фотометрического определения хлорита и хлората в смеси, основанная на обесцвечивании индигокармина [12]. При pH = 2 измеряют уменьшение оптической плотности ( $\lambda = 610$  нм) раствора красителя пропорциональное увеличению концентрации хлорит – ионов. В сильноокислых средах (pH ~ 0.1) окислительные свойства проявляют хлорит и хлорат. Концентрацию последнего находят по разности. Пределы обнаружения  $\text{ClO}_2^-$  и  $\text{ClO}_3^-$  составляют 0.04 и 0.03 мг/дм<sup>3</sup> соответственно.

Предложен [9] проточно-инжекционный вариант спектрофотометрического определения хлорат-ионов, окисляющих индигокармин в среде 4 М HCl, что приводит к уменьшению оптической плотности реакционной смеси. Диапазоны определяемых концентраций составляют от 0.1 до 0.5 мг/дм<sup>3</sup>. Мешающее действие оказывают ионы  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_2^-$  и  $\text{IO}_3^-$ , которое устраняли, используя  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Представлено уравнение реакции деструктивного окисления индигокармина с образованием изатина, слабоокрашенного в желтый цвет:



Гипохлорит, хлорит и диоксид хлора определяли спектрофотометрически по поглощению трийодидного комплекса после окисления аналитами иодид-ионов при оптимальном значении pH [20]. Хлорат концентрировали, а затем измеряли оптическую плотность сернокислотного раствора Fe(III) после восстановления  $\text{ClO}_3^-$ -ионов. Хлорид титровали по способу Мора при pH = 9; концентрацию перхлората вычисляли по разности.

Известно [21], что некоторые индикаторы (например, метиловый оранжевый, индигокармин, метиленовый голубой, вариаминовый синий и другие) при окислении под действием озона, гипохлорита, хлора или брома необратимо изменяют свою окраску с образованием слабоокрашенных

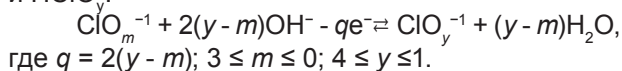
или бесцветных продуктов. Окислительная деструкция индикаторов не происходит до тех пор, пока потенциал редокс-системы не достигнет определенного критического значения, зависящего от природы реагирующих веществ и условий протекания реакций. "Это не обычный равновесный окислительный потенциал в принятом смысле. Скорее это потенциал, при котором освобождается энергия активации данного процесса, и реакция, начавшись, идет до конца" [21, с. 150]. Интерес к необратимым и деструктивным индикаторам продолжает сохраняться, главным образом, вследствие резкого изменения окраски, особенно при работе с галогенными окислителями.

Теоретическая оценка изменения окислительных потенциалов как редокс-индикаторов различных классов, так и хлорсодержащих дезинфектантов или продуктов дезинфекции питьевых вод (выступающих в роли окислителей) может быть полезна с аналитической точки зрения. Такие расчеты позволяют обосновать условия отдельного фотометрического определения гипохлорит-, хлорит-, хлорат- и перхлорат-ионов.

Целью настоящей работы являлось выполнение теоретических расчетов кислотно-основных и редокс-равновесий в растворах оксоанионов хлора и оценка возможностей избирательного фотометрического определения гипохлорит-, хлорит-, хлорат- и перхлорат-ионов с применением необратимо окисляющихся редокс-индикаторов различных классов.

### Теоретическая оценка возможностей использования окислительно-восстановительных реакций оксоанионов хлора с необратимо окисляющимися редокс-индикаторами при различной кислотности среды

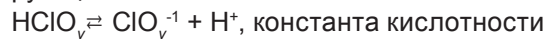
На основании рекомендаций [22-28] для описания редокс-равновесий с участием кислотообразующих элементов желательнее приводить схему взаимодействий, которая отражает равновесия в растворах, содержащих депротонированные частицы. Последние, применительно к оксоанионам хлора, представляют собой восстановленную и окисленную формы хлора, образующие соответствующие кислоты  $\text{HClO}_m$  и  $\text{HClO}_y$ :



Величина редокс-потенциала при различных значениях рН

$$E_{pH} = E^0 + \frac{0.059}{q} \lg \frac{[\text{ClO}_y^{-1}]}{[\text{ClO}_m^{-1}]} - \frac{2(y-m)}{q} \cdot 0.059 pH.$$

Для окисленной формы ( $\text{HClO}_y$ ), диссоциирующей по схеме:



$$K_y = \frac{[\text{ClO}_y^{-1}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HClO}_y]}.$$

Для восстановленной формы ( $\text{HClO}_m$ ):  $\text{HClO}_m \rightleftharpoons \text{ClO}_m^{-1} + \text{H}^+$ , константа кислотности

$$K_m = \frac{[\text{ClO}_m^{-1}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HClO}_m]}.$$

В условиях существования различных форм кислот:

$$E_{pH} = E^0 + \frac{0.059}{q} \lg \frac{K_y}{K_m} + \frac{2m-2y}{q} \cdot 0.059 pH.$$

С использованием вышеприведенных уравнений и литературных данных, представленных в табл. 1, рассчитаны диаграммы состояния кислот  $\text{HClO}$  и  $\text{HClO}_2$  в водных растворах и диаграммы Пурбе («E-pH») для кислотообразующих форм редокс-систем, которые приведены соответственно на рис. 1 и 2. В табл. 1 кроме данных, необходимых для расчета диаграмм,

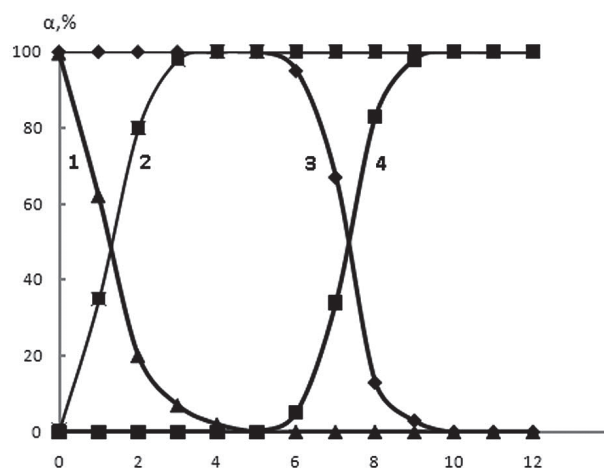


Рис. 1. Диаграммы состояния кислот  $\text{HClO}$  и  $\text{HClO}_2$  в водных растворах: 1 –  $\text{HClO}$ ; 2 –  $\text{ClO}^-$ ; 3 –  $\text{HClO}_2$ ; 4 –  $\text{ClO}_2^-$

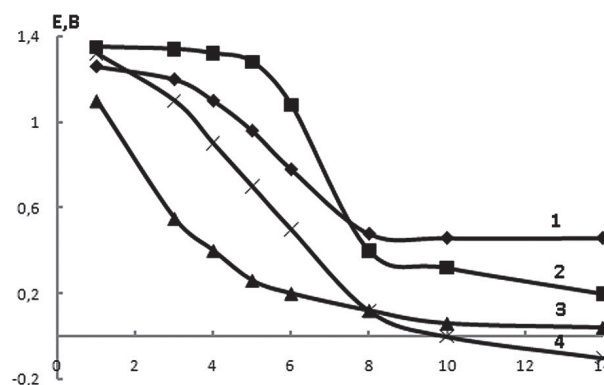


Рис. 2. Диаграммы «E-pH» для редокс-систем, содержащих молекулярные и анионные формы кислот: 1 –  $\text{HClO}$ ; 2 –  $\text{HClO}_2$ ; 3 –  $\text{HClO}_4$ ; 4 –  $\text{HClO}_3$

Таблица 1

Доминирующие редокс-реакции оксоанионов хлора

Редокс-пара ( $E^0$ , В [37])	Молекулярные формы кислот (рК [38])		Редокс-реакции (область рН доминирования)
	Восстанов- ленная	Окисленная	
$\text{HClO} / 1/2\text{Cl}_2(\text{r})$ (1.63) $\text{HClO} / \text{Cl}^-$ (1.5) $\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$ (0.89)	$\text{Cl}_2(\text{r})$  $\text{HCl} (-3.0^*)$  $\text{HCl} (-3.0^*)$	$\text{HClO} (7.5)$  $\text{HClO} (7.5)$  $\text{HClO} (7.5)$	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \xrightleftharpoons{(1-3)} \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \xrightleftharpoons{(4-6)} \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \xrightleftharpoons{(8-14)} \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$
$\text{HClO}_2 / \text{Cl}^-$ (1.58) $\text{HClO}_2 / \text{HClO}$ (1.67) $\text{ClO}_2^- / \text{ClO}^-$ (0.68) $\text{ClO}_2^- / \text{Cl}^-$ (0.77)	$\text{HCl} (-3.0^*)$  $\text{HClO} (7.5)$  $\text{HClO} (7.5)$  $\text{HCl} (-3.0^*)$	$\text{HClO}_2 (2.0)$  $\text{HClO}_2 (2.0)$  $\text{HClO}_2 (2.0)$  $\text{HClO}_2 (2.0)$	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- \xrightleftharpoons{(1-4)} \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \xrightleftharpoons{(1-4)} \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \xrightleftharpoons{(8-14)} \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$ $\text{ClO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \xrightleftharpoons{(8-14)} \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$
$\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-$ (1.45) $\text{ClO}_3^- / \text{HClO}$ (1.41) $\text{ClO}_3^- / \text{HClO}_2$ (1.18) $\text{ClO}_3^- / \text{ClO}_2(\text{r})$ (1.18)	$\text{HCl} (-3.0^*)$  $\text{HClO} (7.5)$  $\text{HClO}_2 (2.0)$  $\text{ClO}_2(\text{r})$	$\text{HClO}_3 (\sim 0)$  $\text{HClO}_3 (\sim 0)$  $\text{HClO}_3 (\sim 0)$  $\text{HClO}_3 (\sim 0)$	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \xrightleftharpoons{(1-3)} \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \xrightleftharpoons{(1-3)} \text{HClO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \xrightleftharpoons{(3-5)} \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \xrightleftharpoons{(3-5)} \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-$ (0.62) $\text{ClO}_3^- / \text{ClO}^-$ (0.49) $\text{ClO}_3^- / \text{ClO}_2^-$ (0.3) $\text{ClO}_3^- / \text{ClO}_2(\text{r})$ (-0.48)	$\text{HCl} (-3.0^*)$  $\text{HClO} (7.5)$  $\text{HClO}_2 (2.0)$  $\text{ClO}_2(\text{r})$	$\text{HClO}_3 (\sim 0)$  $\text{HClO}_3 (\sim 0)$  $\text{HClO}_3 (\sim 0)$  $\text{HClO}_3 (\sim 0)$	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \xrightleftharpoons{(8-14)} \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$ $\text{ClO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \xrightleftharpoons{(8-14)} \text{ClO}^- + 4\text{OH}^-$ $\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \xrightleftharpoons{(8-14)} \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$ $\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \xrightleftharpoons{(8-14)} \text{ClO}_2 + 2\text{OH}^-$
$\text{ClO}_4^- / \text{ClO}_3^-$ (1.2) $\text{ClO}_4^- / \text{Cl}^-$ (0.56) $\text{ClO}_4^- / \text{ClO}_3^-$ (0.37)	$\text{HClO}_3 (\sim 0)$  $\text{HCl} (-3.0^*)$  $\text{HClO}_3 (\sim 0)$	$\text{HClO}_4 (-9^*)$  $\text{HClO}_4 (-9^*)$  $\text{HClO}_4 (-9^*)$	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \xrightleftharpoons{(1-2)} \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \xrightleftharpoons{(8-14)} \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$ $\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \xrightleftharpoons{(8-14)} \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$

Примечание: \* - условные величины.

представлены доминирующие редокс-реакции различных форм оксоанионов хлора.

Как следует из рис. 1, гипохлорит-ионы доминируют при рН > 7.5; недиссоциированная форма хлорноватистой кислоты существует в широком диапазоне рН от -1 до 7. Хлористая и хлорноватистая кислоты сохраняют протонированную форму до рН = 2 и ~0 соответственно.

Таким образом, в области рН = 1-2  $\text{HClO}_2$  находится в виде молекул, а кислота  $\text{HClO}_3$  существует в диссоциированном состоянии. Форма нахождения хлорной кислоты не зависит от величины рН водного раствора и представляет собой перхлорат-ионы.

На основании выполненных расчетов диапазонов рН доминирования молекулярных и

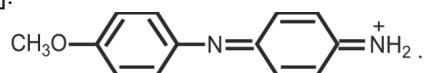
диссоциированных форм кислородсодержащих кислот хлора, предопределяющих формальные электродные потенциалы, а также из данных диаграмм Пурбе ( $E-pH$ ) следует, что наибольшее различие в величинах  $E_{pH}$  для оксоанионов хлора имеет место при  $pH = 4-6$ .

Принимая во внимание значения стандартных потенциалов и величины  $pK$  редокс-индикаторов [21], рассчитаны зависимости формальных потенциалов красителей от  $pH$  среды (рис. 3).

С возрастанием  $pH$  величины потенциалов уменьшаются, что свидетельствует об увеличении восстановительных свойств индикаторов и, следовательно, о более легком их окислении. Необходимо учитывать, что зависимость, представленная на рис. 3, обусловлена изменением содержания различных кислотных форм индикаторов и отвечает обратимым окислительно-восстановительным процессам.

Для окислительной деструкции красителей необходимо определенное значение «критического потенциала»  $E_{кр}$ , т.е. разности потенциалов окислителя (роль которого выполняет оксоанион хлора) и восстановителя (редокс-индикатор).

Значения  $E_{кр}$ , рассчитанные нами, приведены в табл. 2. Необратимое окисление характерно, в первую очередь, для вариаминового синего (красителя дифениламинового класса), имеющего в кислых растворах хиноидную структуру [29]:



### Оптимальные условия и оценка предельных возможностей избирательного фотометрического определения оксоанионов хлора

Сведения о строении, физико-химических константах и некоторых аналитических свойствах используемых нами редокс-индикаторов приведены в литературе [21, 30-32]. В табл. 3 представлены формулы индикаторов, относящихся к различным классам, которые необратимо окисляются оксоанионами хлора.

Применяли очищенные перекристаллизацией редокс-индикаторы, спектры поглощения которых ( $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$  М растворы) соответствовали литературным данным [21, 32]. Стандартные растворы индикаторов приготавливали растворением соответствующих навесок веществ с учетом известных рекомендаций [33, 34]. Оптимальная концентрация индикаторов в различных реакционных системах с определяемыми окислителями оставалась постоянной и составляла  $5 \cdot 10^{-5}$  М.

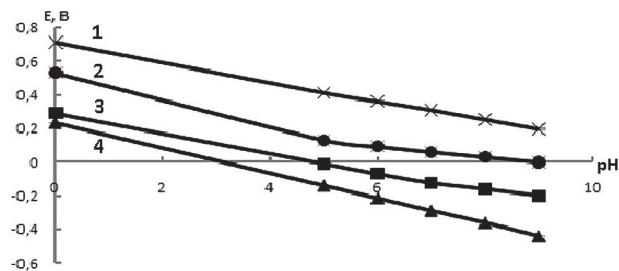


Рис. 3. Влияние  $pH$  на величину формальных потенциалов редокс-индикаторов: 1 – вариаминовый синий; 2 – метиленовый голубой; 3 – индигокармин; 4 – сафранин Т

Таблица 2

Величины «критических потенциалов разложения»  $E_{кр}$  некоторых редокс-индикаторов при их деструктивном окислении оксоанионами хлора в кислых средах

Редокс-индикатор	$E_{кр}$ , В
Индигокармин	1.0-1.2
Сафранин Т	0.8-1.1
Метиленовый голубой	0.8-0.9
Вариаминовый синий	0.6-0.8

Таблица 3

Используемые редокс-индикаторы различных классов

Редокс-индикатор (классификация индикаторов)	Формула
Сафранин Т (феназиновый)	
Индигокармин (индигоидный)	
Метиленовый голубой (тиазиновый)	
Вариаминовый синий (дифениламиноновый)	



Растворы, содержащие оксоанионы хлора, готовили на бидистиллированной воде, используя  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ,  $\text{NaClO}_2$ ,  $\text{KClO}_3$  и  $\text{NaClO}_4$  квалификации х.ч. и ч.д.а. Концентрацию первичных стандартных растворов анализов уточняли по известным титриметрическим методикам [16, 33]; разбавление растворов осуществляли непосредственно перед проведением эксперимента.

Измерение оптической плотности проводили на фотокориметре КФК-2 при двух светофильтрах (590 нм для индигокармина, вариминового синего, метиленового голубого и 490 нм для сафранина Т). Использовали кюветы 3 и 5 мм. Эксперимент проводили в различных средах, в том числе, содержащих 1М  $\text{HCl}$  или 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также при  $\text{pH} = 2.5$  ( $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ );  $\text{pH} = 5.5$  ( $\text{HCl}$ ) и 8.5 ( $\text{NaOH}$ ). Величину  $\text{pH}$  контролировали с помощью  $\text{pH}$ -метр-милливольтметра "pH-121" со стеклянным и хлоридсеребряным электродами.

Реакционную способность каждого из оксоанионов хлора по отношению к редокс-индикаторам оценивали, используя в расчетах относительное количество вступившего в реакцию индикатора, которое вычисляли по формуле:  $\alpha = \Delta A / A_0$ , где  $\Delta A = A_0 - A_{\text{исс}}$ , разность оптических плотностей «холостой» пробы и исследуемого растворов. С увеличением содержания оксоанионов хлора значение  $\Delta A$  закономерно возрастает. Соотношение между параметром  $\alpha$  и концентрацией аналита (в определенном диапазоне его содержания) описывается уравнением линейной регрессии  $\alpha = (a \pm \Delta a) \cdot C$ . Относительная погрешность не отличается от известных для фотометрических измерений [17] и не превышает 10 %. Пределы обнаружения искомых окислителей рассчитывали по 3 $\sigma$ -критерию [35].

Косвенным свидетельством участия хлорит- и хлорат-ионов в реакциях с хлоридом (солянокислые растворы) является сопоставление величин ( $a \pm \Delta a$ ) при определении  $\text{ClO}_2^-$  и  $\text{ClO}_3^-$  в 1 М растворах  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В случае хлорита угловые коэффициенты для указанной последовательности сред уменьшаются в 3-5 раз (1.3 раза для наименее реакционноспособного

индикатора сафранина Т). По-видимому, в деструктивном окислении редокс-индикаторов участвуют наряду с искомыми оксоанионами хлора продукты их реакций с хлорид-ионами ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ). Способность к необратимому окислению индикаторов хлорит- и хлорат-ионами в сильнокислых средах (1М растворы  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) уменьшается в следующем ряду: вариминовый синий > индигокармин > метиленовый голубой > сафранин Т. Для слабокислых сред ( $\text{pH} = 2.5-5.5$ ) проявляется избирательное действие редокс-индикаторов по отношению к оксоанионам хлора.

Полученные результаты свидетельствуют о следующем. С индигокармином в 1М растворе  $\text{HCl}$  взаимодействуют хлорит-, хлорат- и гипохлорит-ионы, реакционная способность которых убывает в приведенной последовательности. В отличие от остальных оксоанионов хлора, хлориты реагируют в среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и в слабокислых растворах, причем при  $\text{pH} = 2.5$  и 5.5 угловые коэффициенты соответствующих зависимостей практически не отличаются.

Метиленовый голубой – наиболее избирательный редокс-индикатор по отношению к хлорит- и перхлорат-ионам.  $\text{ClO}_4^-$ -ионы взаимодействуют с катионами метиленового голубого ( $\text{MG}^+$ ) за счет большей электрофильности атома серы (по сравнению с атомом азота) и отсутствии стерических затруднений в отличие от сафранина Т:



Концентрация метиленового голубого уменьшается; ионная пара, малорастворимая в водных средах, флотируется на поверхности раствора и извлекается при экстракции толуолом.

Таким образом, уменьшение оптической плотности реакционной системы в этом случае происходит по другому (недеструктивному) механизму превращения индикатора. Для  $\text{ClO}_4^-$ -ионов окислительно-восстановительные реакции малохарактерны. В редокс процессах у перхлорат-ионов роль гидратной оболочки сведена к минимуму («структуроразрушающий» ион), поэтому возникают трудности в реализа-

**Таблица 4**

Оптимальные условия избирательного определения некоторых оксоанионов хлора ( $n = 3$ ;  $P = 0.95$ )

Оксо-анионы хлора	Редокс-индикатор	pH (кислота)	Диапазоны концентраций, мг/дм <sup>3</sup>	Пределы обнаружения, мг/дм <sup>3</sup>
$\text{ClO}_2^-$	Индигокармин	1М $\text{H}_2\text{SO}_4$ pH 2.5( $\text{HCl}$ )	0.5-2.0 0.5-1.5	0.1 0.1
	Метиленовый голубой	1М $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.7-2.5	0.2
	Сафранин Т	1М $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.5-2.0	0.3
	Метиленовый голубой	pH 2.5( $\text{HCl}$ )	0.1-2.0	0.05
$\text{ClO}_3^-$	Сафранин Т	pH 5.5( $\text{HCl}$ )	0.5-2.0	0.1
$\text{ClO}_4^-$	Метиленовый голубой	pH 2.5( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	0.7-2.5	0.3

ции переходного состояния при переносе электронов [24, 36, 37].

С вариаминовым синим в сильноокислых растворах реагируют хлорит- и хлорат-ионы независимо от природы кислоты (HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и только хлорит-ионы при pH = 2.5. Сафранин Т является наименее реакционноспособным индикатором. Однако, в 1 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> возможно избирательное определение хлорит-ионов (также как с индигокармином и метиленовым голубым), а при pH = 5.5 - хлорат-ионов (в отличие от других индикаторов).

В табл. 4 приведены оптимальные условия избирательного определения некоторых оксоанионов хлора с различными редокс-индикаторами при разных величинах pH. Природа кислоты (HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) влияет на возможность протекания побочных процессов взаимодействия оксоанионов хлора с хлорид-ионами. Пределы обнаружения аналитов находятся на уровне 0.05-0.3 мг/дм<sup>3</sup>.

Основным фактором, предопределяющим возможность окислительной деструкции того или иного редокс-индикатора, является особенность его строения, в первую очередь, наличие двойных связей и природа электронодонорных атомов (табл. 5). Отмеченные нами особенности строения индикаторов различных классов объясняют полученные экспериментальные данные.

## Выводы

Выполнены теоретические расчеты редокс-равновесий с участием оксоанионов хлора (гипохлорит-, хлорит-, хлорат- и перхлорат-ионы). Установлено, что процессы окислительной деструкции редокс-индикаторов (индигокармина, метиленового голубого, вариаминового синего, сафранина Т) обусловлены особенностями их строения.

Сравнение окислительных потенциалов аналитов и «критических потенциалов разложения» редокс-индикаторов позволяет оценить условия определения хлорсодержащих анионов.


Показано, что соответствующим выбором редокс-индикатора и кислотности среды возможно раздельное фотометрическое определение хлорит-, хлорат- и перхлорат-ионов, характеризующееся пределами обнаружения 0.05-0.3 мг/дм<sup>3</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Desinfection by-products in water produced by ozonation and chlorination / J.Y. Hu et [al.] // Environ. Monit. and Assess. 1999. V. 59, № 1. P. 81-93.
2. Identification of new drinking water disinfection by-product from ozone, chlorine, dioxide, chloramine and chlorine / S.D. Richardson et [al.] // Water, Air, and Soil Pollut. 2000. V. 123, № 1-4. P. 95-102.
3. Richardson S.D. Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water // Trends in Analytical Chemistry. 2003. V. 22, № 10. P. 666-684.
4. Occurrence of bromate, chlorite and chlorate in drinking waters disinfected with hypochlorite reagents. Tracing their origins / J. Rafael et [al.] // Science of the Total Environment. 2010. V. 408, № 12. P. 2616-2620.
5. Asami M., Kosaka K., Kunikane S. Bromate, chlorate, chlorite and perchlorate in sodium hypochlorite solution used in water supply // J. Water Supply Res. Technol. AQUA. 2009. V. 58, № 2. P. 107-115.
6. Bolyard M., Fair P.S., Hautman D.P. Occurrence of chlorate in hypochlorite solutions used for drinking water disinfection // Environ. Sci. Technol. 1992. V. 26, № 8. P. 1663-1665.
7. Bolyard M., Fair P.S., Houtman D.P. Sources of chlorate ion in U.S. drinking water // J. Am. Water Works Assoc. 1993.V. 85, № 9. P. 81-88.

Таблица 5

Структурные особенности редокс-индикаторов различных классов и пределы обнаружения (мг/дм<sup>3</sup>) хлорит-ионов

Редокс-индикатор	Функциональные группы (число)		Наличие двойных связей*	Предел обнаружения, мг/дм <sup>3</sup>
	доноры	акцепторы		
Вариаминовый синий	=N- (1) =O (1)	= NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> (1)	 **	0.05
Индигокармин	=NH (2) =O (8)	-	=C=O =C=C=	0.1
Метиленовый голубой	=N (1) -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (2)	=S <sup>+</sup> = (1)	-	0.2
Сафранин Т	=N (1) -NH <sub>2</sub> (2)	=N <sup>+</sup> = (1)	-	0.3

Примечания: \* - кроме отмеченных в акцепторных группах или включенных в структуру бензольного кольца; \*\* - хиноидная структура в кислых средах.

8. Controlling the formation of chlorate ion in liquid hypochlorite feedstocks / G. Gordon et al. // J. Am. Water Works Assoc. 1993. V. 85, № 9. P. 89-93.
9. Reversed flow injection spectrophotometric determination of chlorate / T. Chuesaard et al. // Talanta. 2009. V. 79, № 4. P. 1181-1187.
10. Alternative spectrophotometric method for standardization of chlorite aqueous solutions / P. Marilia et al. // Analytica Chimica Acta. 2007. V. 585, № 2. P. 361-365.
11. Hosseini S.G., Pourmortazavi S.M., Gholivand Kh. Spectrophotometric determination of chlorate ions in drinking water // Desalination. 2009. V. 245, № 1-3. P. 298-305.
12. Chiswell B., Keller-Lehmann B. Spectrophotometric method for determination of chlorite and chlorate // Analyst. 1993. V. 118, № 11. P. 1457-1459.
13. Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В. Диоксид хлора: применение в технологиях водоподготовки. Одесса: Изд-во "Optimum". 2005. 486 с.
14. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Минздрав России, 2002. 103 с.
15. Уильямс У. Дж. Определение анионов. М.: Химия, 1982. 642 с.
16. Фрумина Н.С., Лисенко Н.Ф., Чернова М.А. Хлор (аналитическая химия элементов). М.: Наука, 1983. 200 с.
17. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: Бином, 2007. 711 с.
18. Раманаускас Э.И. Новые цветные реакции галогенид- и серосодержащих ионов с основными красителями и их аналитическое применение. Дисс. ... д-ра. хим. наук. Вильнюс, 1982. 525 с.
19. A novel, simple and sensitive resonance scattering spectral method for determination of chlorite in water by means of rhodamine B / Cai-yan Kahg et al. // J. Environmental Science. 2006. V. 18, № 5. P. 1000-1003.
20. Prince L.A. Determination of chloride, hypochlorite, chlorite, chlorate, perchlorate and chlorine dioxide in composite mixtures // Analyt. Chem., 1964. V. 36, № 3. P. 613-616.
21. Индикаторы / [Под ред Э. Бишопа]: в 2 т. М.: Мир, 1976. Т.2. 446 с.
22. Кемпбел Дж. Современная общая химия / [Под ред. Е.М.Соколовской]: в 3 т. М.: Мир, 1975. Т. 3. 447 с.
23. Шульц М.М., Писаржевский А.М., Полозова И.П. Окислительный потенциал. Л.: Химия, 1984. 160 с.
24. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах: сб. статей / [Под ред. Б.П. Никольского]. Душанбе: Изд-во Тадж. гос. ун-та. 1972-1976. Вып. 1-3. 535 с.
25. Взаимодействия в растворах окислительно-восстановительных систем: сб. статей / [Под ред. Б. П. Никольского, В.В.Пальчевского]. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. 195 с.
26. Оксиредметрия / [Под ред. Б. П. Никольского, В.В.Пальчевского]. Л.: Химия, 1975. 304 с.
27. Захарьевский М.С. Оксиредметрия. Л.: Химия, 1967. 120 с.
28. Сергеев Г.М., Шляпунова Е.В., Позднякова М.А. Избирательное экстракционно-фотометрическое редокс-определение низких концентраций серы(IV), селена(IV), теллура(IV) и мышьяка(III) // Ж. аналит. химии. 2007. Т. 62, № 5. С. 465-472.
29. Фрумина Н.С. Теория и практика применения реагентов дифениламинового класса в анализе. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1976. 113 с.
30. Справочник химика / [Гл. ред. Б.П.Никольский]: в 6 т. М.-Л.: Химия, 1964. Т.4. 920 с.
31. Лазарев А.И. Органические реактивы в анализе металлов. Справочник. М.: Металлургия, 1980. 232 с.
32. Коренман И.М. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Химия, 1980. 448 с.
33. Объемный анализ. Методы окисления-восстановления / И.М. Кольтоф и [др.]: в 3 т. М.: Госхимиздат, 1961. Т. 3, 840 с.
34. Берка А., Вултерин Я., Зыка Я. Новые редокс-методы в аналитической химии. М.: Химия, 1968. 318 с.
35. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
36. Лилич Л.С., Хрипун М.К. Окислительно-восстановительные и другие донорно-акцепторные реакции в растворах. Учеб. пособие. Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1978. 88 с.
37. Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. М.: Химия, 1989. 248 с.
38. Аналитическая химия. Проблемы и подходы / [Под ред. Ю.А. Золотова]: в 2 т. М.: Мир, 2004. Т. 2. 728 с.



## THEORETICAL ASSUMPTIONS AND RESEARCH SELECTIVITY OF PHOTOMETRIC SELECTIVE DETERMINATION OF CHLORINE OXOANIONS USING REDOX INDICATOR

*E.V. Elipasheva, E.V. Nayanova, P.N. Kulikov, G.M. Sergeev, V.P. Sergeeva*

*Department of Chemistry, Lobachevsky State University,  
Gagarin Avenue 23, Nizhny Novgorod, 603950 Russia  
[GenMich@rambler.ru](mailto:GenMich@rambler.ru)*

The description of the acid-base and redox equilibria in solution containing oxoanions of chlorine were suggested. Pourbaix diagrams («E-pH») for hypochlorite-, chlorite-, chlorate- and perchlorate-ions were calculated as well as “critical potentials of decomposition” redox indicators (indigocarmine, methylene blue, variamin blue, safranin T) exposed to oxidative degradation. The optimal conditions were found. Selective photometric determination limiting possibilities of some chlorine oxoanions due to the structural features of the redox indicator were evaluated.

**Keywords:** chlorine oxoanions, photometric determination, redox indicators.