

Тез. докл. XII Всесоюз. Черняев. совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. -М.: Наука, 1982. -С. 137.

17. Хольцбехер З., Дивини Л., Крал М. и др. Органические реагенты в неорганическом анализе. -М.: Мир, 1979.

Дніпропетровський національний університет

Надійшла 15.09.2004

УДК 543.068.3

С.И. Кричмар, А.А. Мишекин

## ИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДОКСИПРИМЕСЕЙ С БИАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЙ ИНДИКАЦИЕЙ

Предложен метод непроточного инъекционного анализа окислителей и восстановителей в иод-йодидной системе с биамперометрической индикацией. Для калибровки использована кулонометрическая стандартизация, осуществляемая перед серией измерений. Чувствительность определения жидких проб составляет  $10^{-8}$ , газообразных проб —  $10^{-7}$  моль, при объеме жидкой пробы — не более 0.1 мл, газообразной — не более 2 мл. Ресурс рабочего раствора — 25 определений, время проведения анализа — не более 3 мин.

Обычно для экспрессных определений используется проточный вариант инъекционного анализа [1, 2]. Метод заключается в следующем. Проба вводится в поток вещества носителя, полученная смесь претерпевает либо не претерпевает химические превращения и попадает в анализатор.

Задача работы — разработать серийный экспрессный метод анализа с биамперометрической индикацией и кулонометрической стандартизацией для определения примесей окислителей и восстановителей из малых объемов проб.

Проба вводится в рабочий раствор, в котором располагается электродная система, фиксирующая изменение электрохимических параметров раствора. В данном случае используется биамперометрическая индикация в иод-йодидной системе с кулонометрической стандартизацией [3]. Измерения проводятся в четырехэлектродной кулонометрической ячейке, которая представлена на рис. 1.

Ячейка состоит из индикаторной пары — дисковый стеклоуглеродный катод и составной анод из нихромовой и серебряной проволок. Генераторные электроды — стерженьки нержавеющей стали с электрохимически полированной поверхностью. Рабочий раствор (электролит многократного использования) — раствор с молярной концентрацией иодида калия 0.1 моль/л, 25—30 мл, содержащий  $2 \cdot 10^{-5}$  % поверхностно-активных веществ (кокоамфоацетат натрия, алкилсульфат натрия, входящие в состав бытовых моющих средств). Генераторная система подключена к

гальваностату, позволяющему изменять ток в пределах от 25 до 1000 мкА. Биамперометрическая индикация конечной точки титрования осуществляется регистрирующим наноамперметром и

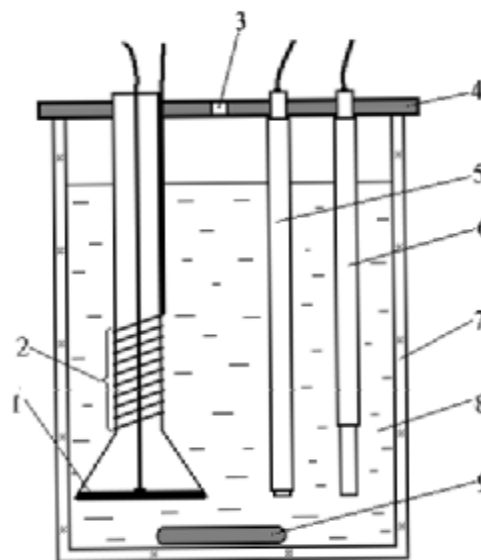


Рис. 1. Кулонометрическая ячейка с биамперометрической индикацией: 1 — индикаторный дисковый стеклоуглеродный катод (диаметр 15 мм); 2 — индикаторный анод (биспираль из нихромовой и серебряной проволок); 3 — отверстие для ввода пробы; 4 — крышка; 5 — генераторный катод — торец стерженька из нержавеющей стали ( $4 \text{ мм}^2$ ); 6 — генераторный анод — стерженек из нержавеющей стали ( $100 \text{ мм}^2$ ); 7 — стеклянный стакан; 8 — электролит; 9 — вертушка магнитной мешалки.

© С.И. Кричмар, А.А. Мишекин, 2006

компенсационной системой. Его максимальная чувствительность —  $2 \cdot 10^{-8}$  А/деление 100 %-й шкалы.

Количество определяемого вещества  $\nu$  рассчитывали по соотношению, полученному на основании закона Фарадея:

$$\nu = \frac{Iti_x}{zFi_0} \text{ моль,}$$

где  $I$  — ток генерации, А;  $t$  — время, с;  $i_x$  — сигнал индикации, полученный при титровании, А;  $z$  — количество электронов, участвующих в элементарном акте взаимодействия рабочего раствора с анализируемым веществом;  $F$  — постоянная Фарадея;  $i_0$  — калибровочный сигнал, А.

Для калибровки на генераторном аноде продуцируют иод, причем его количество должно быть заметно меньше, чем количество, вызванное химической реакцией. Для этого включают генераторный ток на определенное время и замечают изменение сигнала.

В наших условиях (электролит и кулонометрическая система), как видно из табл. 1 и рис. 2, анализ возможен при токах генерации от 25 мкА и выше. На основании данных, приведенных на рис. 2, можно сделать вывод, что при переходе от тока генерации 25 мкА до тока 200 мкА сохраняется постоянство количества электричества с точностью не менее 5 %. Так, если при токе 25 мкА (кривая 4) сигнал индикации при 100 с составляет 55 делений ( $2.5 \cdot 10^{-3}$  Кл), то при токе 200 мкА (кривая 1) для того же значения количества электричества (время — 12.5 с) сигнал индикации равен 58 делениям. В работе [3] показано, что при ис-

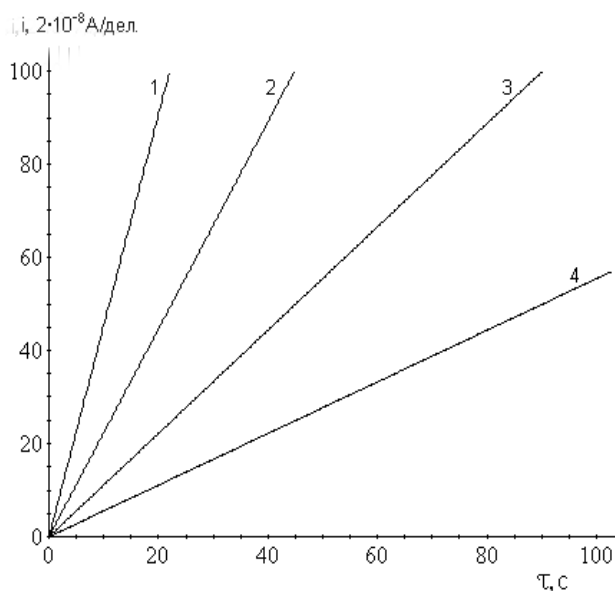
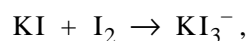


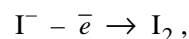
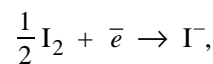
Рис. 2. Зависимость сигнала индикации ( $i$ ) от времени ( $\tau$ ) при разных токах генерации, мкА: 1 — 200; 2 — 100; 3 — 50; 4 — 25.

пользовании в качестве генераторного анода полированной нержавеющей стали выход по току иода равен 1. Приведенные данные на рис. 2 этому не противоречат, во всяком случае, в изученном диапазоне токов 25—200 мкА и при используемом электролите.

При повышении или понижении концентрации иода в растворе за счет введения в него пробы либо электрохимической генерации иода происходит изменение сигнала индикации. Ток восстановления трииодида калия, образующегося в результате реакции



связан с диффузионным массопереносом у стеклоглеродного катода. Он происходит в области диффузионного предельного тока и, как видно из рис. 3, пропорционален концентрации иода. При введении пробы в раствор электролита восстановитель или окислитель реагирует с иодидом калия или с генерированным иодом по схемам:



за счет изменения количества иода изменяется сигнал регистратора.

Т а б л и ц а 1

Статистическая обработка результатов определения тиосульфата натрия (стандартного вещества)

Генераторный ток, мкА	Взято	Найдено	Среднее арифметическое	ДИ* (n=5, P=0.95)
25.0	5.0	4.1; 4.9; 6.0; 6.2; 6.2	5.48	0.83
50.0	5.0	6.1; 6.4; 6.6; 6.9; 5.8	6.36	0.38
100	20.0	21.0; 21.0; 21.0; 20.0; 21.0	20.8	0.39
500	100	100; 110; 100; 110; 110	106	4.8

\* ДИ (n=5, P=0.95) — доверительный интервал для 5 параллельных определений при доверительной вероятности 0.95.

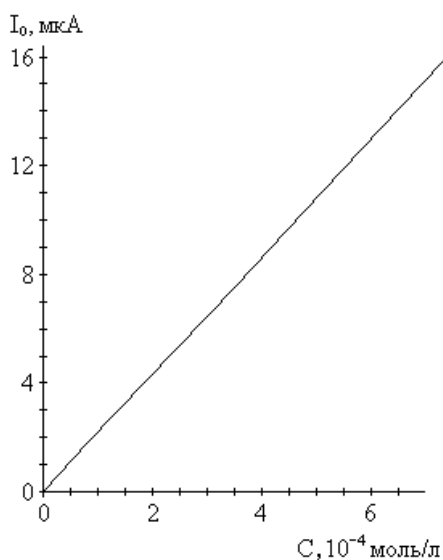


Рис. 3. Зависимость тока восстановления на стеклогуглеродном катоде ( $I_0$ ) от концентрации ( $C$ ) иода в растворе электролита.

В табл. 1 приведены результаты определений тиосульфата натрия, приготовленного из тест-титра (в дальнейшем раствор тиосульфата натрия использовался в некоторых методиках как стандартное вещество).

Жидкие пробы готовили разведением из тест-титров. Газообразные пробы готовили из 100 %-х газов разведением в медицинском шпри-

Т а б л и ц а 2

Результаты определения окислителей и восстановителей

Определяемое вещество	C, 10 <sup>-3</sup> моль/л	Правильность			ДИ (n=5, P=0.95)	Пробоподготовка
		Взято	Найдено	Δ, %		
Окислители						
Перманганат калия	0.10	0.20	0.19	3.20	0.11	1
Нитрат меди II	0.50	5.00	5.10	1.72	1.42	2
Нитрат ртути II	7.20	7.20	7.40	3.03	1.08	2
Нитрат железа III	7.80	7.80	7.70	1.80	1.33	2
Оксид азота IV	1.60	6.40	6.30	0.63	2.02	3
Хлор	0.66	3.30	3.10	6.80	2.60	3
Восстановители						
Тиосульфат натрия	0.10	1.00	1.10	6.20	0.34	1
Аскорбиновая кислота	4.00	4.00	3.80	3.80	1.01	1
Оксид серы IV	0.44	2.30	2.40	0.86	0.83	3
Сероводород	0.21	1.10	1.00	4.62	0.27	3

це. Пробы вводили в электролит предварительно прокалброванными шприцами: для жидкостей — микрошприцем или инсулиновым (5—100 мкл), для газов — медицинскими шприцами (0.5—2 мл).

В зависимости от анализируемого объекта применяли следующие приемы пробоподготовки: 1) жидкие пробы, содержащие окислители или восстановители (KMnO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, аскорбиновая кислота), вводили в ячейку микрошприцем погружением иглы в рабочий раствор; 2) пробы, содержащие ионы тяжелых металлов (Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> и др.), смешивали со стандартным веществом, затем набирали в инсулиновый шприц определенное количество стандартного вещества и добирали определенным объемом анализируемого вещества полученный раствор вводили в ячейку; 3) газовые пробы вводили медицинским шприцем со скоростью, не превышающей 0.5 мл/с, иглу погружали в рабочий раствор на глубину не менее 3–4 см [4]. В табл. 2 приведены данные по количественному определению жидких и газообразных окислителей и восстановителей.

Как видно из табл. 2, у предлагаемого метода широкие возможности. Существенно, что при определении концентрации на уровне 10<sup>-4</sup> моль/л и малом объеме вводимых проб (для жидкостей — 5–100 мкл, для газов — 0.5–2 мл) погрешность определения не превышает 7 %. Продолжительность единичного определения с учетом пробоподготовки составляет не более 3 мин. Калибровку проводят один раз перед серией из 25 определений в одном и том же электролите.

Аналитический предел определения при предлагаемых параметрах электродных систем и объеме рабочего раствора составляет 3·10<sup>-9</sup>—2·10<sup>-9</sup> моль.

В отличие от классического иодидного титрования после введения пробы по изменению величины тока регистрации по отношению к фоновому значению сразу обнаруживается, к какой группе принадлежит определяемое вещество — окислителю или восстановителю. С другой стороны, селективность определяется окислительно-восстановительными потенциалами титранта и титрата, поэтому при одно-

ременном присутствии в пробе компонентов с близкими потенциалами они определяются совместно.

Возможности метода позволяют проводить серийный анализ при очень малых объемах пробы в биологии, в промышленной санитарии, в тонкой химической технологии, в областях, где регламентирован объем пробы. Например, мы использовали метод для анализа проб газа, из которого готовили стандартные смеси для калибровки сенсоров.

Следует отметить, что ячейка выполняется из доступных недорогих материалов, в частности, в ней не используются драгоценные металлы.

**РЕЗЮМЕ.** Запропоновано метод непроточного інжекційного аналізу окиснювачів та відновників у йод-йодидній системі з біамперометричною індикацією. Для калібрування використовується кулонометрична стандартизація, яка здійснюється перед серією вимірів. Чутливість визначення рідких проб складає  $10^{-8}$ , газоподібних —  $10^{-7}$  моль, при об'ємі рідкої проби не

більше 0.1 мл, газоподібної — не більше 2 мл. Ресурс робочого розчину — 25 визначень, час проведення аналізу — не більше 3 хв.

**SUMMARY.** The method of the landlocked injection analysis of oxidizers and reducers in iodine-iodide is offered to system with biamperometric indication. For calibration the standardization that is carried out before a series of measurements is used coulometric. Sensitivity of definition of liquid tests makes  $10^{-8}$ , gaseous tests —  $10^{-7}$  mole, at volume of liquid test no more than 0.1 ml, gaseous — no more than 2 ml. Resource of a working solution — 25 definitions, time of carrying out of the analysis — no more than 3 min.

1. Шнигун Л.К., Золотов Ю.А. Проточно-инжекционный анализ. -М.: Знание, 1990.
2. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2 т. Пер. с англ. / Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. -М.: Мир, 2004. -Т. 1.
3. Кричмар С.И., Безпальченко В.М., Ефимцев В.П. // Укр. хим. журн. -1993. -**59**, № 6. -С. 627—629.
4. Кричмар С.И., Безпальченко В.М. // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. -1995. -**61**, № 8. -С. 12, 13.

Херсонский национальный технический университет

Поступила 22.09.2004