

НОВІ ІНДИКАТОРНІ ЕЛЕКТРОДИ В АМПЕРОМЕТРИЧНОМУ ТИТРУВАННІ З ДВОМА ІНДИКАТОРНИМИ ЕЛЕКТРОДАМИ**Сповідання 4. Використання титан нітридних електродів для амперометричного титрування з двома індикаторними електродами**

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького,
Україна, 18000 Черкаси, бульвар Шевченка, 81

Запропоновано для амперометричного титрування з двома індикаторними електродами два однакові за розміром титан нітридні електроди. Робота електродів перевірена на окисно-відновній системі за участю неорганічних сполук $K_4[Fe(CN)_6] - K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$.

Предложено для амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами два одинаковых по размеру титан нитридные электроды. Работа электродов проверена на окислительно-восстановительной системе с участием неорганических соединений $K_4[Fe(CN)_6] - K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$.

For the ampermetrical titration with two indicators electrodes two similar by size titanium nitride electrodes were suggested. The electrodes work was examined on oxidizing-reactivating system with presence of inorganic compounds: $K_4[Fe(CN)_6] - K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$.

Ключові слова: амперометричне титрування з двома індикаторними електродами, крива титрування, кінцева точка титрування, вплив різних факторів на роботу індикаторних електродів.

Проблема пошуку нових електродних матеріалів для амперометричного титрування з двома індикаторними електродами завжди в центрі уваги дослідників. Відомо [1], що матеріалом для індикаторних електродів в амперометричному титруванні з двома індикаторними електродами, крім металів, останній час використовують також графітове волокно, склографіт, пірографіт, вуглєситал, скловуглєць тощо. Але область використання цих матеріалів дуже обмежена порівняно з платиною. Нині увагу дослідників привернули плівкові електроди, тобто електроди одержані шляхом напилення на підкладинку тонкого шару металу чи інших електропровідних сполук, наприклад, нітридів та карбідів металів.

Нами раніше було запропоновано електроди з платинованого титану для амперометричного титрування з двома індикаторними електродами [2]. Метою цієї роботи є дослідження умов використання двох титан нітридних електродів як індикаторних для амперометричного титрування окисно-відновних систем.

Відомо [3], що титан з динітрогеном утворює ряд твердих розчинів, а також титан нітриди, переважно титан мононітрид TiN. Титан мононітрид проводить електричний струм і електропровідність його зменшується з підвищенням температури, що вказує на металічний характер електропровідності. Твердий розчин титан нітриду має змішаний тип зв'язку: ковалентний і металічний. За звичайних температур титан мононітрид хімічно стійкий, у воді не розчиняється і на холоді з нею не взаємодіє. До розведених кислот, крім нітратної(V), титан мононітрид стійкий [3].

Відомо також, що колір титан мононітриду залежить від ступеня чистоти і дисперсності його. Так, титан мононітрид стехіометричного складу в порошкоподібному стані жовто-коричневого кольору, після спікання в компактному стані набуває золотисто-латунного кольору. В компактному стані титан нітрид добре шліфується, полірується, поєднує міцність з електромагнітними, теплопровідними і оптичними характеристиками, які мають наукове і технологічне значення.

Встановлено, що електричні властивості титан нітриду сильно залежать від наявності домішок у ньому, а також від природи основи, на яку його нанесено.

Основою для виготовлення титан нітридних електродів ми використали титанові пластинки, розміром 4×5 мм. Тонкоплівковий покриття нанесли на титанову основу методом катодного розпилення [3].

При нанесенні плівки титан нітриду в камеру подавався динітроген під тиском близько 100 кПа. Час нанесення покриття дорівнював 30 хвилин. Безпосередньо перед нанесенням поверхню титанової основи очищали від забруднення ацетоном і безводним етанолом і нагрівали до 900 К при тиску у вакуумній камері 3 мПа.

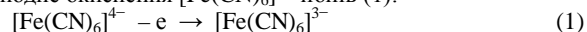
Схема установки для амперометричного титрування з двома титан нітридними індикаторними електродами і принцип роботи її аналогічні наведеній раніше [2].

Для перевірки роботи зібраної установки для амперометричного титрування з двома титан нітридними індикаторними електродами використали окисно-відновну систему калій гексаціаноферат(II) – калій дихромат(VI), фон – електроліт сульфатна(VI) кислота. Вибір цієї реакційної системи обумовлений досить широким використанням і вивченням її у практиці амперометричного титрування з двома платиновими індикаторними електродами [1].

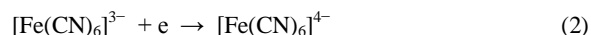
Для цього точну наважку кристалічного калій гексаціаноферату(II) поміщали в хімічний стакан (об'єм ≈ 100 см³), розчиняли в певному об'ємі 1 M розчину сульфатної(VI) кислоти і доводили бідистильованою водою до об'єму 50 см³, занурювали два титан нітридні електроди, накладали напругу і титрували з мікробюретки стандартним розчином калій дихромату(VI), додаючи чергову порцію титранту тільки після повного встановлення рівноваги в системі. Реакційну суміш перемішували протягом усього титрування. Титрування проводили при напрузі 100 мВ.

При амперометричному титруванні з двома титан нітридними індикаторними електродами калій гексаціаноферату(II) калій дихроматом(VI) виявили, що на початку титрування сила струму дещо

відхиляється від нуля, хоч у розчині є тільки $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -йони. У процесі титрування, коли додається титрант – окисник ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), частина $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -йонів окиснюється до $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -йонів і з'являється окисно-відновна пара $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ – добре оборотна система, яка обумовлює зростання сили струму в ланцюгу за рахунок роботи цієї оборотної пари – анодне окиснення $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -йонів (1):



і катодне відновлення $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -йонів (2):



Коли у розчині, що титрується, кількості речовин еквівалентів $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - і $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -йонів рівні – $n([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = n([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-})$, сила струму має максимальне значення. У кінці титрування сила струму зменшується і знову набуває значення близько нуля, хоч у розчині всі $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -йони окиснені до $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -йонів і пара $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ зникає. Точку еквівалентності фіксували за мінімальним значенням сили струму. Отже, ріст та зниження сили струму обумовлені появою, наявністю і зникненням у розчині окисно-відновної пари $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Встановили, що хід кривої амперометричного титрування з двома титан нітридними індикаторними електродами (рис. 1) має вигляд, аналогічний кривій амперометричного титрування з двома платиновими індикаторними електродами, одержаній за цією ж системою $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{SO}_4$ [1], а досліджувана речовина $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ реагує з титрантом $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у присутності H_2SO_4 – фону кількісно і швидко.

У наступних дослідках систему $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{SO}_4$ використовували як порівняльну для оцінки якості роботи електродів.

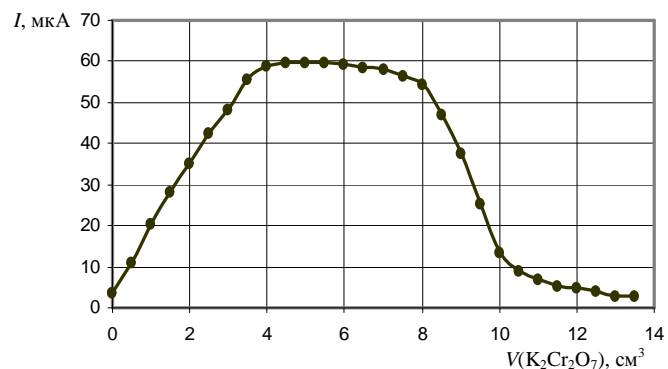


Рис. 1. Вигляд кривої при окисно-відновному амперометричному титруванні системи $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{SO}_4$ з двома титан нітридними індикаторними електродами.

Вплив деяких факторів на поведінку титан нітридних індикаторних електродів у системі $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{SO}_4$.

Простежили вплив кількості речовини відновника $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ у розчині; концентрації окисника $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у момент додавання його до розчину відновника; концентрації речовини H_2SO_4 – фону; часу перемішування реакційної суміші; умов зберігання індикаторних електродів на поведінку титан нітридних електродів в амперометричному титруванні з двома індикаторними електродами в системі $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{SO}_4$.

Вплив кількості речовини відновника та концентрації окисника в системі $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{SO}_4$ досліджували за сталої концентрації фону сульфатної (VI) кислоти.

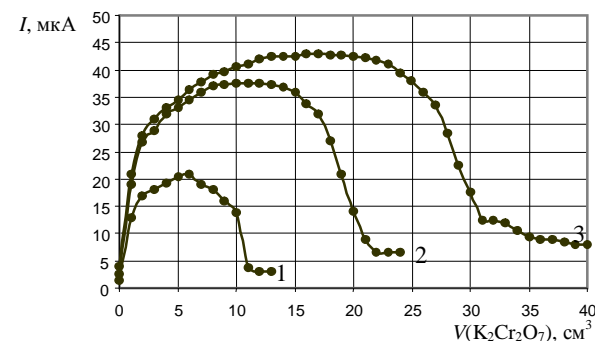


Рис. 2. Вплив кількості речовини $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в амперометричному титруванні з двома титан нітридними індикаторними електродами калій дихроматом(VI):
1 – 1 ммоль; 2 – 2 ммоль; 3 – 3 ммоль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

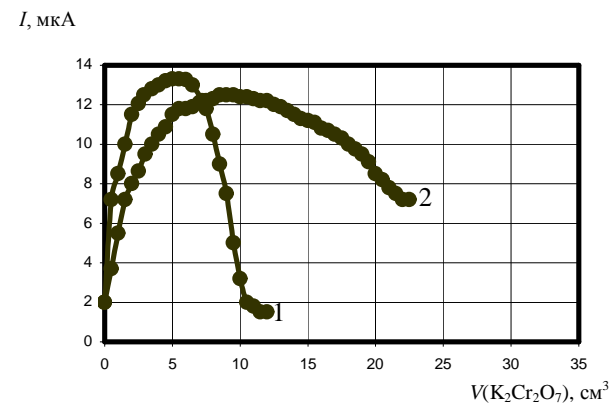


Рис. 3. Вплив концентрації окисника в амперометричному титруванні з двома титан нітридними індикаторними електродами калій гексаціаноферату(II) калій дихроматом(VI):
1 – 0,1000 моль/дм³; 2 – 0,0500 моль/дм³ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Експерименти показали, що величина дифузійного струму залежить від кількості речовини $K_4[Fe(CN)_6]$ у розчині (рис. 2) та концентрації титранту $K_2Cr_2O_7$ у момент додавання його (рис. 3) і зростає із збільшенням концентрації речовини відновника і окисника у розчині.

Вплив концентрації речовини фону – електроліту. Фономим електролітом була сульфатна(VI) кислота. Електроліт-фон готували шляхом розведення концентрованої сульфатної(VI) кислоти марки “х.ч.” бідистильованою водою до концентрацій, які досліджувались у даній окисно-відновній системі. Відомо, що фоновий електроліт забезпечує достатню електропровідність середовища, що практично виключає доставку частинок деполаризатора до поверхні електрода за рахунок міграції в електричному полі.

Дослідження амперометричного титрування калій гексаціаноферату(II) калій дихроматом(VI) за встановленої кількості речовини $K_4[Fe(CN)_6]$ і концентрації $K_2Cr_2O_7$ та змінної концентрації сульфатної(VI) кислоти показали, що найвища сила струму спостерігається за концентрації речовини H_2SO_4 – фону в титрованому розчині 0,1 моль/дм³. Зі збільшенням молярної концентрації речовини фону (до 0,5 моль/дм³ і 1 моль/дм³) або зменшенням концентрації речовини H_2SO_4 – фону (до 0,01 моль/дм³ і 0,05 моль/дм³) спостерігається зниження сили струму (рис. 4). Отже, висота “горба” залежить від концентрації фону-електроліту. Таким чином, концентрація речовини H_2SO_4 – фону у досліджуваній системі $K_4[Fe(CN)_6] - K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$ істотно впливає на роботу титан нітридних електродів.

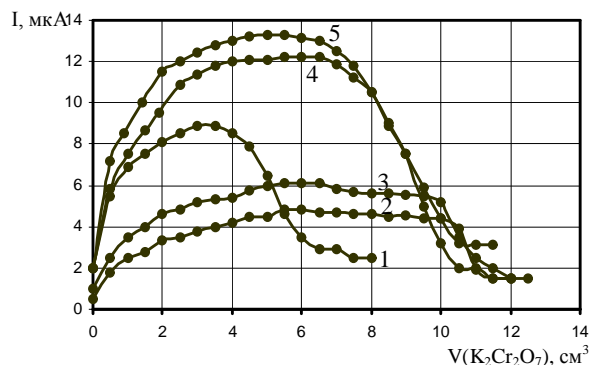
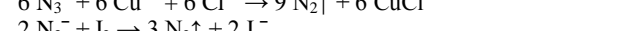
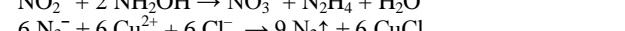
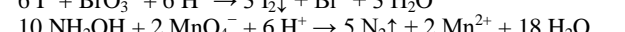
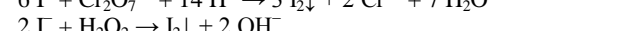
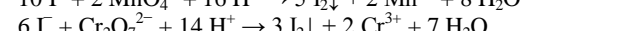
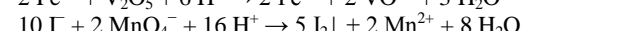
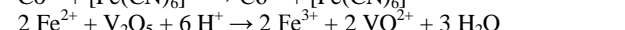
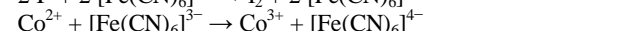
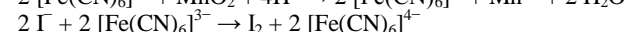
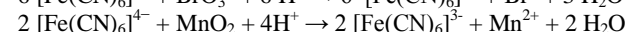
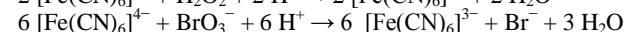
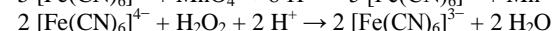
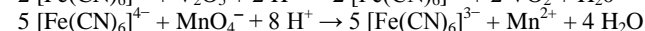
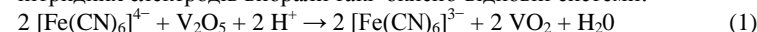


Рис. 4. Вплив концентрації H_2SO_4 фону в амперометричному титруванні з двома титан нітридними індикаторними електродами калій гексаціаноферату(II) калій дихроматом(VI):
1 – 0,01 моль/дм³; 2 – 1 моль/дм³; 3 – 0,5 моль/дм³; 4 – 0,05 моль/дм³; 5 – 0,1 моль/дм³ H_2SO_4 .

Вплив перемішування реакційної суміші. Відомо, що швидкість дифузії у розчині залежить від ряду факторів, у тому числі і від руху

розчину, що омиває електроди. Для забезпечення сталої швидкості дифузії проводили дослідження при перемішуванні розчину з постійною швидкістю. Це стабілізує швидкість дифузії. Реакційну систему $K_4[Fe(CN)_6] - K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$ перемішували за допомогою електромагнітної мішалки. Дослідили вплив перемішування на величину сили струму в досліджуваній окисно-відновній системі. Встановили, що при постійному перемішуванні реакційної системи дифузійний струм зростає і спадає рівномірно, що не спостерігається у відсутності перемішування. Очевидно, що постійне перемішування реакційної системи не тільки забезпечує проходження хімічної реакції у розчині $[Fe(CN)_6]^{4-} - Cr_2O_7^{2-} - H^+$, а й рівномірний підхід $[Fe(CN)_6]^{4-}$ і $[Fe(CN)_6]^{3-}$ -йонів до електродів.

Досліджено поведінку двох титан нітридних індикаторних електродів в інших окисно-відновних системах. Для дослідження поведінки титан нітридних електродів вибрали такі окисно-відновні системи:



Дослідження окисно-відновних систем (1 – 16) показали, що титан нітридні індикаторні електроди активні лише в окисно-відновних системах (2 – 5). Отже, серед досліджених систем (1 – 16) можливе амперометричне титрування калій гексаціаноферату(II) з двома титан нітридними індикаторними електродами лише такими окисниками, як: $KMnO_4$, H_2O_2 , $KBrO_3$ та MnO_2 . Вигляд кривих, одержаних при титруванні систем 2–5, аналогічний кривій, одержаній при перевірці роботи титан нітридних електродів у системі $K_4[Fe(CN)_6] - K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$.

Це дозволяє зробити висновок про селективність титан нітридних електродів до проходження на них реакції окиснення-відновлення.

Вплив умов зберігання індикаторних електродів на їх роботу. Для виявлення впливу умов зберігання індикаторних титан нітридних електродів на робочі властивості їх індикаторні електроди тривалий час у неробочому стані зберігали сухими на повітрі і в дистильованій воді. Виявили, що умови зберігання титан нітридних електродів істотно впливають на їх роботу. Зокрема, при зберіганні індикаторних електродів сухими на повітрі втрата робочої здатності проходить дещо швидше, ніж при зберіганні їх у дистильованій воді.

**НОВІ ІНДИКАТОРНІ ЕЛЕКТРОДИ
В АМПЕРОМЕТРИЧНОМУ ТИТРУВАННІ З ДВОМА
ІНДИКАТОРНИМИ ЕЛЕКТРОДАМИ**

Сповідання 5. Дослідження можливостей використання срібних електродів для визначення вмісту тіаміну амперометричним титруванням з двома індикаторними електродами

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького,
Україна, 18000 Черкаси, бульвар Шевченка, 81

Запропоновано два однакового розміру срібні електроди для амперометричного титрування з двома індикаторними електродами. Робота електродів перевірена на окисно-відновній (сіль Мора – $H_2SO_4 - KMnO_4$) і осаджувальній ($NaCl - AgNO_3$) системах і апробована на визначенні вмісту тіаміну.

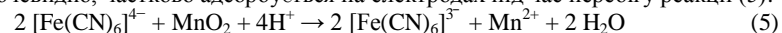
Предложено два одинаковых по размеру серебряных электрода для амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами. Работа электродов проверена на окислительно-восстановительной (соль Мора – $H_2SO_4 - KMnO_4$) и осадительной ($NaCl - AgNO_3$) системах и апробирована на определении содержания тиамина.

For the amperometrical titration with two indicator electrodes two similar by size silver electrodes were suggested. The electrodes work was examined on oxidising-reactivating (Moore's salt – $H_2SO_4 - KMnO_4$) and sedimentary ($NaCl - AgNO_3$) systems and was tested on thiamin.

Ключові слова: срібний електрод, індикаторний електрод, амперометричне титрування з двома індикаторними електродами, методи окисно-відновного і осаджувального титрування, точка еквівалентності, еквівалентні кількості реагентів, методика виділення тіаміну з природних об'єктів, градувальний графік.

Вперше [1] поведінку двох посрібнених срібних електродів вивчали у розчині калій нітрату(V) KNO_3 , який містив невелику кількість речовини аргентум нітрату(V) $AgNO_3$. Було встановлено, що сила струму, який виникає в ланцюгу, залежить від прикладеної напруги і від концентрації речовини аргентум нітрату(V) у розчині. При відсутності аргентум нітрату(V) і невеликій напрузі струм через ланцюг не проходить. На основі цього було зроблено висновок про можливість використання цього явища для кількісного визначення срібла та інших металів, титруючи розчин відповідним реагентом до зникнення струму. Пізніше срібний електрод у парі з платиновим було використано в амперометричному окисно-відновному титруванні

Після роботи титан нітридних індикаторних електродів у досліджуваних окисно-відновних системах (1 – 16) перевірили їх активність у системі порівняння $K_4[Fe(CN)_6] - K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$. Виявили помітне підвищення сили струму на електродах. Допустили, що цей ефект є результатом сумісної дії двох окисників – $K_2Cr_2O_7$ і MnO_2 . Останній, очевидно, частково адсорбується на електродах під час перебігу реакції (5):



Для перевірки цього припущення витримали титан нітридні електроди протягом 90 годин у підкисленому розчині відновника $K_4[Fe(CN)_6]$ і провели якісні реакції на присутність у цьому розчині Mn^{2+} -йона. Якісні реакції підтвердили відсутність Mn^{2+} -йона. А перевірка роботи титан нітридних індикаторних електродів після довготривалого витримування їх у розчині $K_4[Fe(CN)_6]$ у реакції порівняння $K_4[Fe(CN)_6] - K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$ показала, що струм різко збільшується за досліджуваних концентрацій усіх реагентів системи.

Наступні 60 годин електроди зберігали в дистильованій воді і знову перевірили роботу їх у реакції порівняння $K_4[Fe(CN)_6] - K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$. Встановили, що струм зменшується. При подальшому витримуванні цих же електродів у воді протягом наступних 5 днів електроди повністю втратили свою робочу здатність. Таким чином, для одержування відтворюваних результатів роботи титан нітридних індикаторних електродів найкраще зберігати їх у проміжках між роботою у чистій дистильованій воді і уникати довготривалої дії різних окисників чи відновників.

ЛІТЕРАТУРА

1. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. – М.: Химия, 1979. С 64–84, 85–97, 284–289.
2. Сегеда А.С. Вісник Черкаського університету 2002. Випуск 30. Серія: Хімічні науки. С 59–63, 64–73, 74–78.
3. Лучинский Г.П. Химия титана. –М.: Химия, 1971. С 169–170.