

ВИКОРИСТАННЯ ТИТАН НІТРИДНОГО ІНДИКАТОРНОГО ЕЛЕКТРОДА ДЛЯ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ ХРОМУ(VI)

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

Запропонована установка для амперометричного титрування із селективним тонкоплівковим титан нітридним індикаторним електродом з електродною системою, винесеною за межі посуду титрування. Переваги конструкції електродної системи в тому, що забезпечується безперервна циркуляція аналізованого розчину, чим досягається постійне оновлення приелектродного шару і сталість дифузійного струму електрохімічного процесу на електроді. Незмінність умов перебігу електрохімічної реакції протягом усього часу титрування дозволяє одержувати відтворювані криві титрування з чіткою точкою перегину. Робота індикаторного електроду перевірена на системі дикалій дихромат(VI) – калій гексаціаноферат(II) на фоні хлоридної кислоти і розроблена методика кількісного визначення дихромат(VI)(2-)-іонів у штучних сумішах.

Предложена установка для амперометрического титрования из селективным тонкопленочным титан нитридным индикаторным электродом с электродной системой, вынесенной за пределы посуды для титрования. Преимущества конструкции электродной системы в том, что обеспечивается постоянная циркуляция анализируемого раствора, чем достигается постоянное обновление приэлектродного слоя и постоянство диффузионного тока электрохимического процесса на электроде. Неизменность условий протекания электрохимической реакции на протяжении всего времени титрования позволяет получать воспроизводимые кривые титрования с четкой точкой перегиба. Работа индикаторного электрода проверена на системе дикалий дихромат(VI) – калий гексацианоферрат(II) на фоне хлоридной кислоты и разработана методика количественного определения дихромат(VI)(2-)-ионов в искусственных смесях.

It is proposed a plant for amperometric titration by selective thin-film titanium – nitride indicator electrode with an electrode system, removed outside of titration ware limits. Advantage of the electrode system construction lies in the constant circulation of analyzable solution, which ensures constant renewal of byelectrode layer and constancy of a diffusive current of electrochemical process on an electrode. The invariance of conditions of an electrochemical response passing during all the time of titration allows to replicated curves of titration with a legible inflection point. The activity of an indicator electrode has been tested on a system dipotassium dichromat(VI)–potassium hexacianoferrate(II) system on a background of muriatic acid, and it has been developed the quantitative determination procedure of dichromat(VI) (2-) ions in synthetic mixtures.

Ключові слова: амперометричне титрування, титрант, тонкоплівковий селективний індикаторний електрод, безперервна циркуляція, електродна реакція, циклічна вольтамперограма, криві амперометричного титрування, точка перегину, модельний розчин.

Пошуки нових електродних матеріалів – головна проблема сучасної електроаналітичної хімії. Електроди повинні відповідати досить жорстким вимогам, які повністю важко задовольнити. Незамінним матеріалом для електродів, які працюють в анодній ділянці, є платина. В останні роки стали

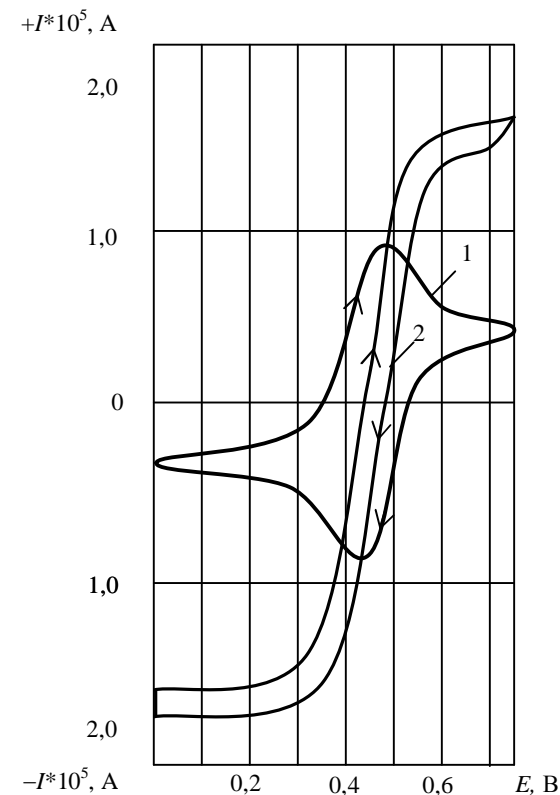


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми для еквімолярної суміші розчинів $K_4[Fe(CN)_6]$ і $K_3[Fe(CN)_6]$ у нерухомому розчині (1) та при циркуляції розчину (2).

використовувати електродні матеріали на основі вуглецю. Але область застосування цих матеріалів досить обмежена порівняно із платиною. Нині увагу дослідників привернули плівкові електроди, одержані шляхом

напилення на підкладку з інертного матеріалу тонкого шару металів чи електропровідних сполук.

Нами була виявлена висока селективність титан нітридного (TiN) електроду до проходження на ньому реакцій за участю окисно-відновної пари $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Циклічні поляризаційні криві, зняті на титан нітридному електроді у розчині, що містив компоненти пари $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ у концентрації речовини $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, показані на рисунку 1. Для зйомки поляризаційних кривих було використано полярограф ПА-2.

Поляризаційні криві засвідчують високий ступінь оборотності електрохімічного процесу $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Виявлено, що такі окред-системи, як $\text{I}_2/2\text{I}^-$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, хінон/гідрохінон, які на платиновому електроді ведуть себе як оборотні, на електроді з титан нітриду взагалі не проявляють ніякої електрохімічної активності.

Зняті циклічні вольтамперні криві (рис. 1) дозволили вибрати робочий потенціал для окисно-відновного титрування дикалій дихромату(VI) стандартним розчином $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ у районі площадки дифузійного струму окиснення $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -йона. Цей робочий потенціал у наших дослідах становив +0.7 В.

Відомо [1, 2, 3], що титан мононітрид має змішаний тип ковалентного і металічного зв'язків і електропровідні властивості титан нітридної плівки залежать від складу основи, на яку вона нанесена. Тому метою цієї роботи є дослідження можливостей використання титан мононітридної плівки, нанесеної на скляну підкладку, як матеріалу індикаторного електроду для амперометричного титрування за методом окиснення-відновлення, зокрема, вибрали систему дихромат(VI)(2-)-йон – гексаціаноферат(II)-йон.

Для дослідження використали зразки титан мононітриду, нанесені у вигляді тонкої плівки на скляну основу за технологією йонно-плазмового напилення на установці “Булат-2” у лабораторії вакуумних технологій Черкаського державного технологічного університету.

З реактивів застосовували хлоридну кислоту HCl марки “х.ч.”, дикалій дихромат(VI) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – “х.ч.”, калій гексаціаноферат(III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – “ч.д.а.”, калій гексаціаноферат(II)-вода(1/3) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – “ч.д.а.” і бідистильовану воду.

Розчин хлоридної кислоти HCl з молярною концентрацією речовини гідроген хлориду HCl 1 моль/дм³ готовили на бідистильованій воді і використовували як фоновий електроліт.

Первинний стандартний розчин дикалій дихромату(VI) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ з молярною концентрацією речовини еквівалента 0.01 моль/дм³ ($f_{\text{екв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6$) готовили на бідистильованій воді за точною наважкою. Розчини з меншими молярними концентраціями речовини еквівалента $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ готовили з вихідного шляхом розбавлення, використовуючи мірні колби і піпетки, калібрування яких перевіряли.

Розчин калій гексаціаноферату(III) марки “ч.д.а.” готовили за точною наважкою з молярною концентрацією речовини $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0.01 моль/дм³ і використовували як вихідний для приготування робочих розчинів з молярними концентраціями $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0.001 моль/дм³ і менше шляхом розбавлення вихідного розчину розчином фонового електроліту та бідистильованою водою.

Розчин калій гексаціаноферат(II)-вода(1/3) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ містить комплексний $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -аніон, відносно стійкий у водних розчинах. Але при довготривалому зберіганні його у розчинах проходять досить складні процеси [4]. Тому розчин $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ завжди брали свіжоприготовлений. Розчин $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ готували за точною наважкою з молярною концентрацією речовини $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.01 моль/дм³ і брали вихідним для приготування робочих розчинів з молярними концентраціями речовини $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.001 моль/дм³ і менше шляхом розбавлення вихідного розчину розчином фонового електроліту та бідистильованою водою.

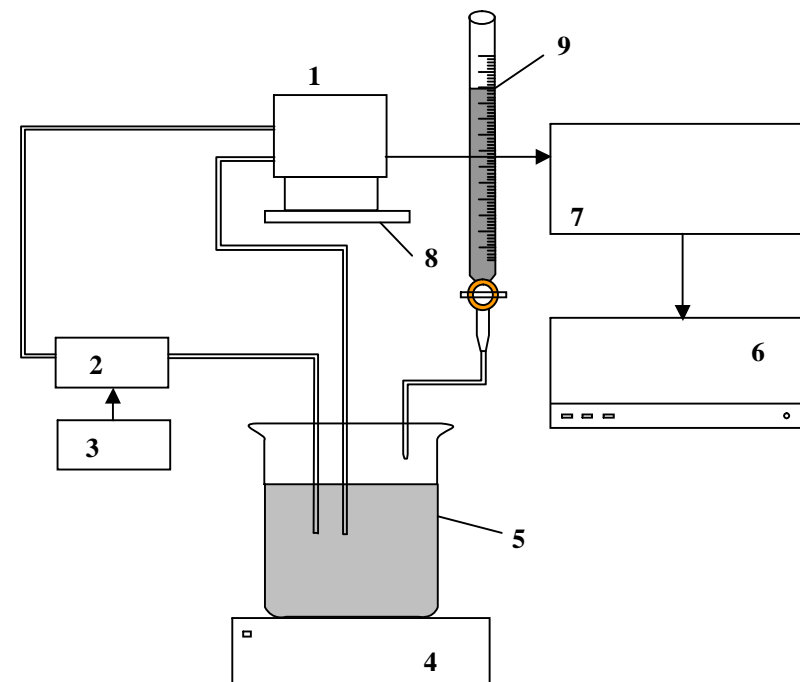


Рис. 2. Загальна схема установки:

1 – корпус проточного датчика із вбудованим аргентум хлоридним електродом, 2 – циркуляційний насос, 3 – блок керування насосом, 4 – магнітна мішалка, 5 – стакан з досліджуванним розчином, 6 – реєструючий двокоординатний потенціометр, 7 – полярограф, 8 – робочий електрод, 9 – бюретка.

Дослідження роботи індикаторного електроду проводили на установці, схему якої подано на рис. 2. Це один із запропонованих варіантів установки

для амперометричного титрування, що використовує виносний датчик із тонкоплівковим титан нітридним індикаторним електродом. Таким чином, особливістю установки є те, що електродна система винесена за межі посуду титрування.

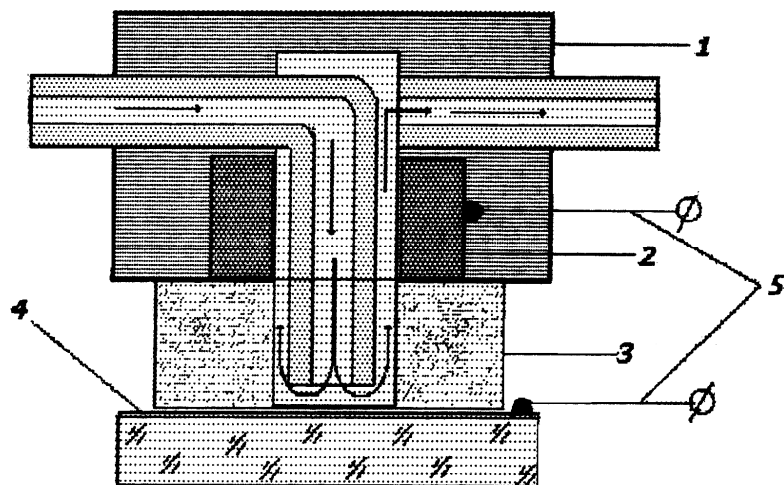
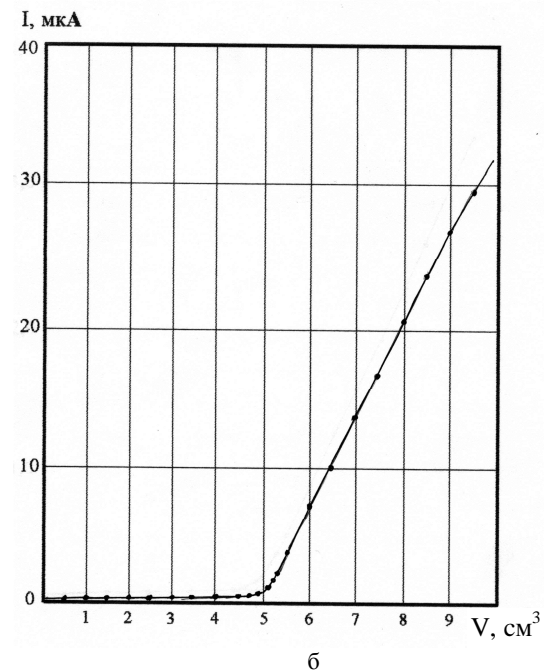
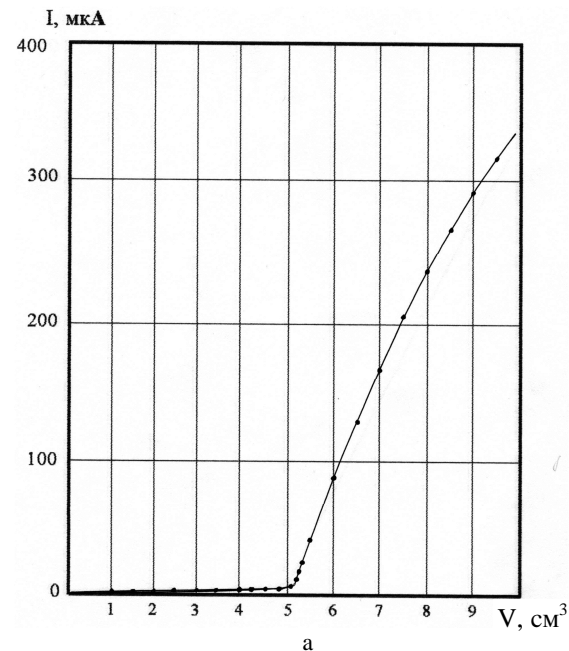


Рис. 3. Схема проточного двохелектродного датчика:

- 1 – корпус, 2 – аргентум хлоридний електрод, 3 – силіконова шайба,
- 4 – робочий електрод, 5 – електричні виводи.

Окремо конструкцію датчика показано на рис. 3. Він мав вбудований аргентум хлоридний електрод, виконаний у формі порожнистого срібного циліндра, на внутрішній поверхні якого попередньо формувалося покриття з аргентум хлориду шляхом анодного окиснення в 1 М розчині хлоридної кислоти при густині струму 1 А/дм².

До поверхні титан нітридного зразка притискувався датчик із вбудованим аргентум хлоридним електродом, ущільнення досягалося за рахунок силіконової шайби, а підведення струму здійснювалось за допомогою пружного контакту. Робочий отвір шайби мав діаметр 1.5 мм, що визначало робочу площу електрода, рівну 1.7 мм². Датчик із електродами – це конструктивно відокремлений вузол, робочий розчин до якого надходить по поліетиленовому трубопроводу, внутрішній діаметр якого рівний 0.4 мм. Після контакту з електродами робочий розчин повертається в посудину для титрування. Циркуляція розчину здійснюється зі швидкістю 1 см³ за 1 хв за допомогою циркуляційного насосу 2. Оскільки робочий об'єм датчика разом з об'ємом підвідної трубки становив лише декілька кубічних міліметрів, то розчин із посуду для титрування досягав електродів датчика за 5 с з моменту вмикання насоса. Така конструкція електродної системи має ті переваги, що забезпечує безперервну циркуляцію аналізованого розчину, чим досягається



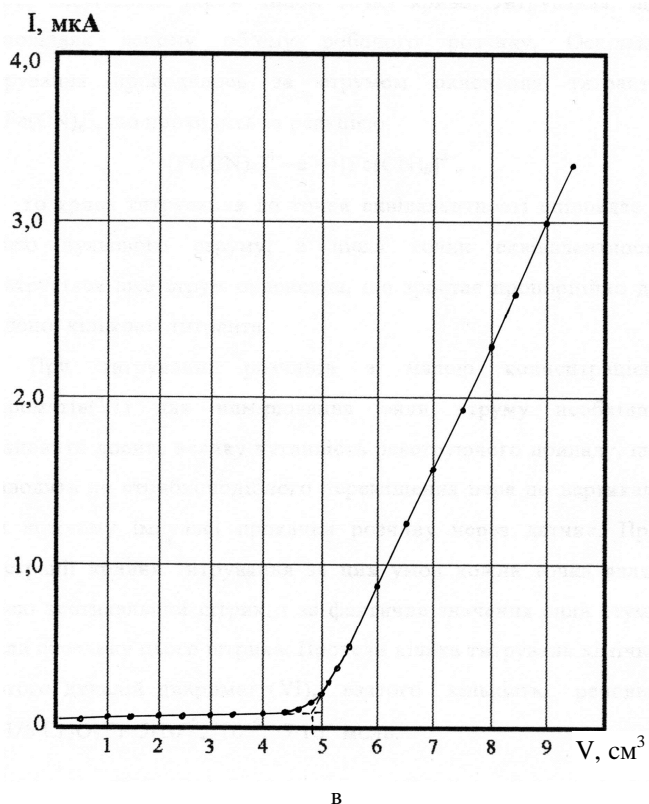


Рис. 4. Криві амперометричного титрування:

- а – $5 \cdot 10^{-5}$ моль $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -йона розчином $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ з молярною концентрацією речовини 0.01 моль/дм³;
 б – $5 \cdot 10^{-6}$ моль $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -йона розчином $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ з молярною концентрацією речовини 0.001 моль/дм³;
 в – $5 \cdot 10^{-7}$ моль $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -йона розчином $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ з молярною концентрацією речовини 0.0001 моль/дм³.

постійне оновлення приелектродного шару. Це дозволяє фіксувати сталий дифузійний струм електрохімічного процесу, що відбувається на електроді. Незмінність умов проходження реакції протягом усього часу титрування, у свою чергу, дозволяє одержувати відтворювані криві титрування з чіткою точкою перегину.

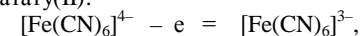
З метою тестування роботи запропонованої установки для амперометричного титрування записали поляризаційні криві для стандартного розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ з молярною концентрацією речовини 0.001 моль/дм³. Поляризаційні криві записувались за допомогою двокоординатного реєструючого потенціометра типу ЛКД. При зйомці

циклічних вольтамперограм поляризація електродів здійснювалась у режимі лінійної розгортки потенціалу, напрям та швидкість якої задавались і підтримувались полярографом РА-2. Одержані криві амперометричного титрування показані на рисунку 4 (а, б, в).

“Глухий” дослід, тобто титрування розчину дикалій дихромату(VI) у бідистильованій воді, проводили стандартним розчином калій гексаціаноферату(II) на фоні 1 М розчину хлоридної кислоти. Концентрацію титранту в розчині змінювали від 0.01 до 0.0001 моль/дм³.

Для одержування кривої амперометричного титрування використали такий прийом титрування: титрант додавали однаковими порціями з мікробюретки, зміщуючи при цьому перо реєструючого потенціометра на 1 см, через 10 с перо опускали на діаграмний папір, відмічаючи таким чином точку кривої титрування, що відповідала даному об’єму робочого розчину.

Оскільки титрування проводилось за струмом окиснення титранту калій гексаціаноферату(II):



то крива титрування до точки еквівалентності співпадає з лінією нульового струму, а після точки еквівалентності реєструється вже струм окиснення, що зростає пропорційно до введеної кількості речовини титранту $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

При титруванні розчинів з малою концентрацією дихромат(VI)(2-) йонів для вимірювання сили струму необхідно встановлювати досить велику чутливість реєструючого приладу, що призводить до стрибкоподібного переміщення пера по вертикалі. Останнє обумовлене пульсацією розчину, спричиненою роботою насоса. При реєстрації кривих титрування за цих умов кожна точка – це вертикальний штрих, тому за фактичне значення сили струму брали середину цього штриха.

Провели кілька титрувань “хімічно чистого” дикалій дихромату(VI), взятого кількістю речовини еквівалента:

$$n(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 5 \cdot 10^{-5}; 10^{-6} \text{ і } 5 \cdot 10^{-7} \text{ моль}$$

титрованим розчином калій гексаціаноферату(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Приготування модельного розчину стічних вод гальванічного виробництва

Роботу установки для амперометричного титрування хрому(VI) з титан нітридним плівковим індикаторним електродом перевірили на модельному розчині, який імітував стічні води гальванічного виробництва. Для приготування модельного розчину як розчинник використали воду Кременчуцького водосховища. Для цього брали 0.5 см³ розчину дикалій дихромату(VI) на 1 дм³ води з водосховища і одержували розчин зі вмістом дихромат(VI)(2-) йонів 0.35 мг/дм³.

Провели титрування води з Кременчуцького водосховища і модельного розчину. Перед титруванням до аналізованої води об’ємом 100 см³ додавали концентрованого розчину хлоридної кислоти HCl.

За одержаними кривими титруванні (рис. 5) знаходили середній об’єм розчину титранту $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, який витрачений на титрування дихромат(VI)(2-) йонів у модельному розчині, що дозволило розрахувати вміст дихромат(VI)(2-) йонів у розчині.

Обчислення вмісту дихромат(VI)(2-) йонів проводили за формулою:

$$m(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{M(1/6\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot c(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) \cdot V(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) \cdot 1000}{V(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{p}))}, \text{ де}$$

$m(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ – визначений вміст дихромат(VI)(2–)-йонів, мг;

$M(1/6\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ – молярна маса речовини еквівалента дихромат(VI)(2–)-йона, г/моль;

$c(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])$ – молярна концентрація речовини еквівалента калій гексаціаноферату(II), моль/дм³, ($f_{\text{екв}}(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 1$);

$V(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])$ – об'єм доданого титранту, см³;

$V(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{p}))$ – об'єм аналізованого розчину дихромат(VI)(2–)-йонів, см³;

1000 – коефіцієнт перерахунку на мг.

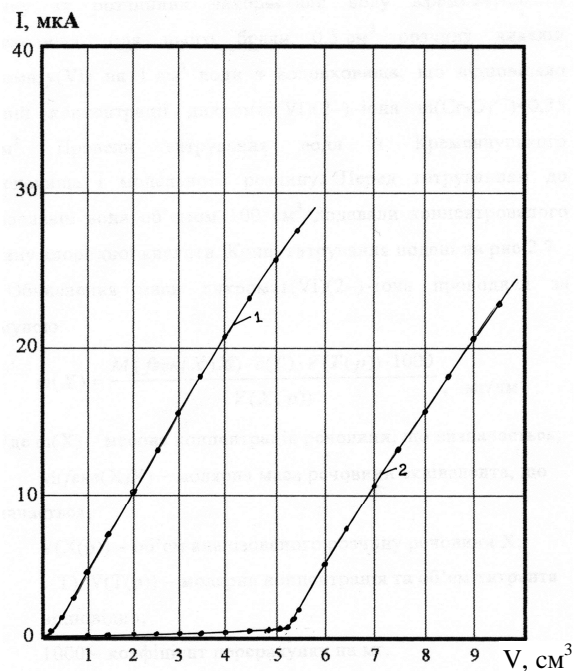


Рис. 5. Крива титрування модельної суміші розчином $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ з концентрацією 0.001 моль/дм³.

1 – річкова вода, 2 – модельна суміш – річкова вода з добавкою дихромат(VI)(2–)-йона.

Точність визначення дихромат(VI)(2–)-йона при $n = 6$ і $\alpha = 95$ становить 1.77 ± 0.0735 .

Проведені експерименти підтверджують можливість використання тонкоплівкового титан нітридного індикаторного електрода для амперометричного титрування в парі з аргентум хлоридним електродом. Про це засвідчує розроблена методика кількісного визначення дихромат(VI)(2–)-йонів у штучних сумішах, які імітують стічні води гальванічного виробництва.

ЛІТЕРАТУРА

1. Самсонов В.Г. Нитриды. – К.: Наукова думка, 1969. С. 20, 23, 16–18, 133–138.
2. Ивановский А.Л., Медведев Н.И. //Журн. неорг. Химии. 1997. Т.42. № 5. С. 789–799.
3. Цыбулев П.Н., Сердюк Г.Н., Молчановский И.А., Пархоменко В.Д. // Укр. хим. журн. 1996. Т.62. №7. С. 16–20.
4. Химия ферроцианидов. / Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. и др. –М.: Наука, 1971. С. 5-8.