УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

Єфімцев Володимир Петрович

УДК 543.257

СИСТЕМИ КУЛОНОМЕТРИЧНОГО ЙОД-ЙОДИДНОГО ТИТРУВАННЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ РЕДОКС-МІКРОДОМІШОК

Спеціальність 02.00.02 - аналітична хімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

ДНІПРОПЕТРОВСЬК - 1997

543

ЛННБ України ім.В.Стефаника
00761056 (Р)

Дисертація є рукописом.

Робота виконана в Херсонському [illegible] кафедрі загальної хімії та науково-дос[illegible]

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор **Кричмар Сава Йосипович.**

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор **Супрунович Вікторія Іванівна;** кандидат хімічних наук, доцент **Величко Валерій Васильович.**

Провідна організація: Дніпропетровський державний університет.

Захист відбудеться **14 березня** 1997 р. об 11 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 03.05.03 Українського державного хіміко-технологічного університету за адресою:

320005, м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Українського державного хіміко-технологічного університету.

Автореферат розіслано 12 лютого 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради І.Д. Пініелле

АВ-36.961

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи.

За останні роки значно зросла роль інструментальних методів хімічного аналізу. Одним із основних факторів, що стимулюють їх розвиток, є потреба визначення ультрамалих концентрацій домішок в надчистих матеріалах, реактивах і природних об'єктах. Це важливо, наприклад при виробництві напівпровідникових матеріалів, оптичних волокон, в хімічній і фармацевтичній промисловостях, при аналізі біологічних об'єктів і об'єктів навколишнього середовища. У вирішенні завдань такого характеру великі можливості мають фізико-хімічні, зокрема, електрохімічні методи, істотне місце серед яких належить різним варіантам кулонометричного аналізу. Розвитку електрохімічних методів аналізу сприяють досягнення сучасної електроніки і приладобудування, а також інтенсивний розвиток теоретичної електрохімії. Основним напрямком удосконалення таких розглядуваних в цій роботі методів, як амперометрія і кулонометричне титрування, перевага якого перед іншими - виключення операції калібровки, є вивчення електродних систем, призначених безпосередньо для досліджень.

Для забезпечення необхідних метрологічних характеристик аналізу електродні системи повинні задовольняти ряду вимог, зокрема, бути електрохімічно інертними в широкому діапазоні потенціалів, мати низький омічний опір, досить просто обновляти поверхню і т.д. Тому для їх виготовлення застосовують благородні метали - платину, золото, срібло. Однак висока вартість і дефіцитність благородних металів змушує шукати заміну їх другими матеріалами. З другого боку, в водних розчинах електролітів на електродах при негативних потенціалах протікає процес відновлення іонів гідроксонію, який і визначає в багатьох випадках рівень фонового струму, що обмежує чутливість методу. На електродах з благородних металів через низьку перенапругу такий процес протікає дуже легко, тому заміна благородних металів доцільна як в економічному, так і в технічному відношенні. При цьому така заміна не повинна призводити до помітного погіршення метрологічних характеристик аналізу, що є в багатьох випадках проблематичним.

Мета роботи.

Основним завданням роботи було вивчення нового принципу кулонометричного титрування в тонкому шарі перемішуваного розчину і фізико-хімічних особливостей нових електродних матеріалів з метою створення систем кулонометричного титрування редокс-домішок в водних розчинах з межею виявлення на рівні 10^{-10} – 10^{-12} моль при мінімальному об'ємі проби. На базі одержаних результатів також ставилося завдання створити недорогі пристрої кулонометричного титрування з обмеженим застосуванням в них дорогоцінних металів для використання в виробничих, наукових і учбових лабораторіях.

Наукова новизна роботи.

Вперше:

1. Запропоновано метод і системи кулонометричного йод-йодидного титрування з амперометричною індикацією кінцевої точки титрування для визначення редокс-мікродомішок без застосування дорогоцінних металів. Показано можливість заміни платинового генераторного аноду на електроди з нержавіючої сталі, ніхрому і хрому при їх відповідній обробці.

2. При вивченні електрохімічної поведінки скловуглецю в йод-йодидному розчині виявлено хвилю катодного відновлення трийодид-іонів. Встановлено, що за відсутності йоду катодний струм зумовлено відновленням іонів гідроксонію, при цьому його густина значно менша, ніж на платині.

3. В результаті теоретичних і експериментальних досліджень знайдено нові прийоми модифікації поверхні індикаторного скловуглецевого електроду для підвищення чутливості йод-йодидного титрування: виконання його поверхні у вигляді поліелектроду і електрохімічна поліровка у створеному електроліті.

4. Показано можливість і перевірено новий принцип кулонометричного титрування в тонкому шарі циркулярноперемішуваного розчину на робочій поверхні індикаторного електроду з одночасною її модифікацією. Проаналізовано процеси, що відбуваються в тонкому приелектродному шарі.

5. На основі вказаного принципу розроблено сенсор для визначення редокс-субмікродомішок з об'єму розчину, що не перевищує 0,2 мл, з межею виявлення 10^{-12} моль.

Всі перелічені об'єкти охороннездатні.

Практична цінність роботи.

На основі одержаних результатів досліджень створено і випробувано:

- нові сенсори для кулонометричного титрування редокс-мікродомішок в водних розчинах з межею виявлення 10^{-6} - 10^{-7} моль без використання дорогоцінних металів;

- пристрій для кулонометричного титрування без використання дорогоцінних металів, який понад 10 років застосовується в учбовому процесі Херсонського індустріального інституту;

- поліелектрод на основі компактного скловуглецю;

- сенсор для кулонометричного визначення редокс-субмікродомішок в водних розчинах з межею виявлення 10^{-12} моль з мінімального об'єму проби (не більше 0,2 мл), що знаходиться на рівні кращих світових досягнень в цій галузі електроаналітичної техніки.

Основні положення і результати, що виносяться на захист.

1. Результати вивчення електрохімічної поведінки електродів з скловуглецю, нержавіючої сталі і ніхрому в йод-йодидних розчинах і можливість їх застосування в методі кулонометричного титрування при визначенні редокс-мікродомішок в водних розчинах з межею вмявлення на рівні 10^{-6} -10^{-7} моль.

2. Конструкція і її наукове обгрунтування сенсора для кулонометричного визначення редокс-субмікродомішок в водних розчинах з межею виявлення на рівні 10^{-12} моль при мінімальному об'ємі проби (не більше 0,2 мл).

Особистий внесок автора полягає в безпосередній участі в розробленні і створенні систем кулонометричного титрування, проведенні лабораторних експериментів, узагальненні та аналізі одержаних результатів.

Апробація роботи.

Основні результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на ювілейній науковій конференції, присвяченій 10-річчю Херсонського індустріального інституту (Херсон, 1991 р.).

Публікації.

Основні результати досліджень представлені в 14 наукових працях.

Структура та обсяг роботи.

Дисертація складається з вступу, огляду літератури, 3-х глав експериментальної частини, висновків і списку цитованої літератури, який включає 162 найменування. В огляді літератури приведено сучасні відомості по кулонометричному аналізу, методам індикації кінцевої точки титрування, шляхам підвищення чутливості аналізу, вивченню можливості заміни електродів з дорогоцінних матеріалів, а також методам підготовки робочої поверхні індикаторних електродів. В експериментальній частині міститься оригінальний експериментальний матеріал та його обговорення. Представлено і інтерпретовано результати вольтамперометричних досліджень електродів з різних матеріалів і їх практичне використання для створення систем кулонометричного титрування мікродомішок. Дисертація викладена на 143 сторінках машинописного тексту, включає 17 малюнків і 16 таблиць.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.

Апаратура, реагенти і умови вимірювань.

Застосовували полярограф ОН-102 для зняття вольтамперних кривих і підтримання постійності потенціалу, як реєструвальний наноамперметр для запису кривих мікрокулонометричного титрування і як високоомний мілівольтметр ($R_{вх}$ - 10^7 Ом).

Вольтамперометричні вимірювання проводили в термостатованій ячейці при температурі 25 $\pm$ 0,1 °С, яку підтримували за допомогою рідинного ультратермостату УТ-15. Як електрод порівняння застосовували виносний проточний насичений хлоридсрібний електрод типу ЭХСВ-1. pH розчину вимірювали скляним електродом за допомогою іономіру ЭВ-74.

Кулонометричні титрування проводили в гальваностатичному режимі. Для генерації титранту застосовували стабілізатор струму на польовому транзисторі КП902А. Кількість електрики встановлювали розрахунковим методом і по кривим титру-

вання. Індикацію кінцевої точки титрування (к.т.т.) здійснювали амперометричним методом з двома індикаторними електродами.

Розчини йодиду калію готували з сухої солі кваліфікації х.ч., розчини йоду і тіосульфату натрію – з стандарт-титрів, інші реагенти були ч.д.а. Для приготування розчинів використовували однократно дистильовану воду і двічі дистильовану – для тіосульфату натрію. Досліджувані розчини одержували послідовним розбавленням вихідних розчинів. Для запобігання окислення тіосульфату натрію киснем повітря його розчини з концентрацією нижче 10^{-3} моль/л готували безпосередньо перед вживанням.

Робочий розчин, якщо не сказано інше, перемішувався магнітною мішалкою з швидкістю 19 $с^{-1}$.

Перша глава експериментальної частини присвячена вивченню електрохімічної поведінки електродів з різних матеріалів в йод-йодидних розчинах. Було випробувано електроди з графіту, вугля, вуглецевого волокну, скловуглецю, нержавіючої сталі марки 10Х20Н15 і ніхрому марок Х15Н60 та Х20Н80. Для попередньої підготовки робочої поверхні електродів застосовувалась механічна поліровка. Перед вимірюваннями електроди зберігались на повітрі.

В результаті вивчення вольтамперних кривих випробуваних електродів, знятих в режимі лінійного розгорнення потенціалу в нейтральному розчині йодиду калію з добавкою молекулярного йоду, на скловуглеці виявлено хвилю відновлення трийодид-іонів. Вольтамперні криві решти електродів в присутності йоду зливаються з фоновими кривими цих електродів. Порівняння вольтамперних кривих скловуглецевого і платинового електродів показало, що густина катодного фонового струму на скловуглеці значно нижча, ніж на платині. Це може бути зумовлено тим, що фоновий струм як на платині, так і на скловуглеці визначається процесом відновлення іонів гідроксонію. Для перевірки вказанного припущення було досліджено залежність фонового струму від значення pH в водних розчинах йодиду калію. Як підкислюючий електроліт застосовували оцтову кислоту. Дослідження показали, що густина фонового струму лінійно зростає зі зменшенням pH як на платині, так і на скловуглеці в діапазоні від 7 до 2 pH. При більш низьких

значеннях pH спостерігалось різке зростання фонового струму.

На основі одержаних результатів досліджень розроблено системи кулонометричного йод-йодидного титрування з електродами із недорогоцінних металів, опису яких присвячена друга глава. В основу цих систем покладено спосіб зниження фонового струму при індикації к.т.т. В першому розділі другої глави описано систему з механічно полірованим скловуглецевим індикаторним електродом. Ячейка для титрування являє собою скляний стакан з кришкою, в яку вмонтовано індикаторні та генераторні електроди. Як індикаторні електроди було випробувано такі пари. Два однакових за площею скловуглецевих електроди з накладеною зовнішнею напругою 0,3 В. Щоб виключити зовнішнє джерело напруги, було випробувано гальванопари: скловуглець- ніхром, скловуглець - срібло, скловуглець - нержавіюча сталь. Площа робочої поверхні електродів у всіх названих випадках складала біля 3 $см^2$. В результаті перевагу було віддано гальванопарі скловуглець - ніхром. В нейтральному розчині йодиду калію ніхромовий електрод набуває змішаного потенціалу, рівень якого нижче потенціалу скловуглецевого електроду, завдяки чому між електродами виникає різниця потенціалів за нашими даними біля 0,2 В. Ця різниця достатня для того, щоб забезпечити відновлення трийодид-іонів на скловуглецевому електроді практично в області граничного дифузійного струму.

Індикаторний катод являє собою скловуглецевий диск діаметром біля 20 мм і товщиною 2 мм, який вклеєно врівень в скляну лійку з хімічно стійкого скла марки ХС-3 епоксидним компаундом. Робоча поверхня електроду механічно полірована пастою ГОИ до дзеркального блиску. Індикаторний анод виготовлено в вигляді спіралі з ніхромового дроту діаметром 0,5 мм на скляній лійці. Генераторні електроди виготовлено з нержавіючої сталі. Завдяки тому, що на нержавіючій сталі процесс відновлення трийодид-іонів майже не протікає, обидва електроди розміщено в одному розчині без відділення катодного простору.

Для забезпечення 100 %-ного виходу по струму генераторний анод було оброблено в гарячій (60 °С) царській водці протягом 5 хв, після чого обидва генераторні електроди були витримані в нейтральному розчині йодиду калію з слідовою кількістю молекулярного йоду на протязі двох діб. Завдяки

такій обробці вказана пара генераторних електродів забезпечувала 100 %-ний вихід по струму при густині струму від 0,05 до 10 мА/см^2.

Титрування виконували наступним чином.

Наливали в стакан 100 мл розчину йодиду калію з концентрацією 0,1 моль/л, порцію титрату. занурювали електродну систему і включали магнітну мішалку. Підключали генераторні електроди до регульованого джерела струму, а індикаторні - до мікроамперметра. Включали одночасно генераторний струм і секундомір.

Процеси, що відбуваються на електродах, наступні. На генераторному аноді відбувається окислення йодиду згідно з реакцією:

$$3\ I^- = I_3^- + 2\ \bar{e}\ ,$$

а на катоді - розклад води з виділенням водню:

$$2\ H_2O + 2\ \bar{e} = H_2 + 2\ OH^-\ .$$

Титрант вступає з речовиною, що визначають, (наприклад, тіосульфатом натрію), в хімічну реакцію:

$$I_3^- + 2\ S_2O_3^{2-} \rightarrow 3I^- + S_4O_6^{2-}.$$

До к.т.т. індикаторний струм мізерно малий. Поява в розчині надлишку титранту після досягнення к.т.т. приводить до його відновлення на індикаторному скловуглецевому катоді:

$$I_3^- + 2\ \bar{e} = 3\ I^-\ ,$$

в результаті чого в індикаторному колі виникає зростаючий в часі струм.

В момент початку зростання індикаторного струму секундомір виключали і по закону Фарадея визначали масу титрату. Як титрат при перевірці розроблених систем використовували тіосульфат натрію завдяки стійкості його розчинів проти дії кисню повітря при правильному зберіганні, а також вивченості хімізму його реакцій з трийодидом.

Межа виявлення при використанні запропонованої ячейки становила 10^{-8} моль, що принаймні в 3 рази нижче, ніж при використанні ячейки з платиновими електродами. Цього досягнуто завдяки тому, що густина фонового струму на скловуглецевому індикаторному електроді значно нижча, ніж на платиновому.

Проведено дослідження по використанню для виготовлення генераторного аноду різних матеріалів. Було випробувано нікхром, графіт, скловуглець, платину і хром. В таблиці 1 при-

ведено порівняльні результати випробувань. В межах струму генерації, приведених в таблиці 1, відносна похибка визначення тіосульфату натрію не перевищувала 2 - 3 %.

Таблиця 1

Порівняльні дані по чутливості аналізу і діапазону робочих густин струму генерації йоду при використанні як генераторного аноду електродів з різних матеріалів

Матеріал електроду	Межі струму генерації, $А/см^2$		Визначуваний мінімум по $Na_2S_2O_3$	
	нижня	верхня	абсолютний, моль	концентраційний, моль/л
Хромове покриття на нержавіючій сталі	$1 \cdot 10^{-5}$	1,0	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Хромове покриття на ніхромі	$1 \cdot 10^{-5}$	0,9	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Нержавіюча сталь	$4,5 \cdot 10^{-5}$	0,9	$5 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
Скловуглець	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,8	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$
Платина	$9 \cdot 10^{-6}$	1,0	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Графіт	0,1	1,0	$2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$

Видно, що електрод з хрому має трохи вужчий діапазон густин генераторного струму, ніж платиновий, але ширший решти випробуваних. Завдяки використанню генераторного аноду з хрому вдалося знизити межу виявлення по тіосульфату натрію в 5 разів в порівнянні з використанням аноду з нержавіючої сталі.

В другому розділі описано систему кулонометричного титрування з електрохімічно полірованим індикаторним скловуглецевим електродом. Приводяться результати досліджень різних методів обробки робочої поверхні скловуглецевого електроду. Випробувано описані в літературі методи хімічної і електрохімічної обробки, а також використовувались оригінальні склади розчинів та режими обробки. Як критерій порівняння задовільності функціонування обробленого електроду застосо-

вували величину відношення сигнал/фон в йод-йодидних розчинах при однакових умовах до і після обробки. Для випробувань були виготовлені дискові скловуглецеві електроди з діаметром робочої поверхні біля 1,5 мм. Допоміжним електродом при електрохімічній обробці був дисковий скловуглецевий електрод діаметром 20 мм.

Численні спроби покращити електрохімічні властивості поверхні скловуглецевого електроду привели до наступного.

В концентрованій ортофосфорній кислоті на анодній вольтамперній кривій було виявлено область пасивації. Це дозволило здійснити обробку, яка включає послідовні стадії анодного і катодного впливу в електроліті на основі гліцерину, що містить ортофосфорну кислоту і воду. Описано методику вибору оптимальних умов обробки. Приводяться вольтамперні криві скловуглецевого електроду в робочому електроліті з різним співвідношенням компонентів в останньому. Вивчено вплив складу електроліту, потенціалу та тривалості анодної і катодної стадій обробки на чутливість аналізу.

Запропонована обробка була випробувана при кулонометричному титруванні тіосульфату натрію. Індикаторний скловуглецевий електрод діаметром 20 мм після механічної лоліровки було піддано електрохімічній поліровці, що дозволило підвищити чутливість титрування в 3 рази.

Третя глава присвячена системам кулонометричного титрування з використанням збільшення індикаторного струму.

В першому розділі описано систему з використанням сферичної диффузії. Приводиться оцінка впливу геометрії індикаторного електроду на чутливість аналізу. Розглянуто схеми масопереносу до поверхні плоского макроелектроду і поліелектроду. Приведено розрахунок, який дозволяє по заданному коефіцієнту підвищення чутливості аналізу вибрати параметри робочої частини поліелектроду.

Виготовлено і випробувано індикаторні поліелектроди на основі компактного скловуглецю. Для їх виготовлення на заготовку з скловуглецевої пластини товщиною 2 мм та розмірами 30 х 30 мм^2 наносили ряд поздовжніх і поперечних канавок глибиною 0,1 мм на відстані 0,1 мм одна від одної. Заготовку обточували, надаючи їй форму диска, заповнювали канавки хімічно стійким діелектриком і полімеризували. Після поліме-

ризації робочу поверхню шліфували і полірували пастою ГОИ до дзеркального блиску.

Приведено вольтамперні криві відновлення трийодид-іонів на поліелектроді з розмірами провідного елементу 0,1 х 0,1 мм^2 і шириною ізоляційної зони 0,2 мм і на плоскому макроелектроді з механічно полірованою робочою поверхнею (діаметр обох електродів 20 мм) в нейтральному розчині йодиду калію. Показано, що відношення сигнал/фон вище в поліелектроду.

Вивчено вплив матеріалу ізолятора і параметрів робочої частини поліелектроду на чутливість аналізу шляхом титрування розчинів тіосульфату натрію. Встановлено, що чутливість вище при використанні як ізолятору епоксидної смоли, ніж клею БФ-2. Показано, що збільшення ширини ізоляційної зони більше 0,25 мм (тобто, в 2,5 рази в порівнянні з розмірами провідного елементу) не здійснює суттєвого впливу на чутливість аналізу.

Застосування індикаторного скловуглецевого поліелектроду дозволило підвищити чутливість титрування тіосульфату натрію в 3 рази в порівнянні з електродом з гладкою робочою поверхнею. Це зумовлено тим, що при однаковій площі обох електродів фоновий струм в поліелектрода нижче за рахунок зменшення робочої поверхні, а диффузійний струм відновлення трийодид-іонів (корисний аналітичний сигнал) не нижче, а навіть вище за рахунок сферичної диффузії останніх до окремих провідних елементів поліелектроду.

В другому розділі розглянуто системи з використанням конвективного масопереносу. Приводиться оцінка можливого підвищення чутливості аналізу за рахунок конвективного зменшення товщини дифузійного шару. Описано новий принцип кулонометричного титрування в тонкому шарі циркулярноперемішуваного розчину на поверхні індикаторного електроду і проаналізовано процеси, що відбуваються в тонкому приелектродному шарі. Приведено вирішення задачі про масоперенос в періодично відновлюваній плівці рідини, знайдено вираз для товщини дифузійного шару.

Ячейка для титрування спершу являла собою скляний стакан з дном з скловуглецевої пластини, яка служила індикаторним електродом, і вмонтованими в кришку решетою електродів. Перемішування розчину здійснювалось вертушкою магнітної мішалки. Однак при цьому товщина шару робочого електроліту пе-

ревищувала товщину вертушки, що знижувало чутливість аналізу. Цього недоліку позбавлена ячейка, яка виконана в вигляді стакана, дно якого являє собою диск з скловуглецевої пластини, що служить одночасно індикаторним електродом, а стінка – фторопластовий циліндр з вмотованими в нього генераторними і допоміжним індикаторним електродами. Для запобігання забруднення робочого розчину електроліту продуктами їх корозії, вони виготовлені з платинового дроту діаметром 0,1 мм і площею робочої поверхні кожного з них біля 2 мм^2. Електроди розміщені в кільцевому пазі в нижній частині циліндру по периметру на однаковій відстані один від одного для зменшення взаємного впливу. Завдяки такому розміщенню електродів товщина шару електроліту може бути менше товщини вертушки, що дозволяє досягнути високого відношення площі робочої поверхні електроду до об'єму електроліту, а, отже, і чутливості аналізу. Стакан закривається фторопластовою пробкою з отвором під голку для пристрою вводу проби. На поверхні скловуглецевого електроду розміщується вертушка магнітної міщалки і шар робочого розчину. Вертушка виконана у вигляді стального дроту, який вміщено в запаяну з обох кінців поліетиленову трубку.

В остаточному варіанті ячейки з участі в електрохімічному процесі виключено застійну зону, що знаходиться в шарі електроліту в кільцевому пазі над скловуглецевим електродом. Для цього по периферії скловуглецевого електроду нанесено плівку клею БФ-2 у вигляді кільця з внутрішнім діаметром 14 мм. При цьому довжина вертушки вибрана дещо меншою діаметра робочої частини електроду для забезпечення його активації під час перемішування.

Для генерації титранту розроблено низковольтне джерело стабільного мікроструму, яке забезпечує завдання струму і його фіксацію в межах від 0,002 до 100 мкА. Хід титрування контролювали безперервно шляхом запису струму індикаторного кола полярографом, який одночасно дозволяє здійснювати поляризацію індикаторних електродів і реєструвати вихідну криву титрування (струм – час). Кількість електрики, витраченої на титрування, встановлювали по кривій титрування, при цьому час титрування знаходили по довжині діаграмної стрічки.

Як робочий розчин при максимальній чутливості застосовували розчин йодиду калію з добавкою 0,01 %-ного розчину де-

тергенту "Селена", що дозволяло зменшити об'єм введеного розчину до 0,1 мл завдяки кращому змочуванню робочої поверхні скловуглецевого електроду.

Вивчено вплив стану поверхні вертушки магнітної мішалки на результати титрування. Показано, що в порівнянні з скляною вертушкою у вигляді гантелі, яка має мінімальну поверхню дотику з донним індикаторним електродом, шорстка поліетиленова вертушка забезпечує більш високу чутливість завдяки зачищуючій дії на електрод.

Приведено вольтамперні криві відновлення трийодид-іонів на скловуглецевому індикаторному електроді в нейтральному розчині йодиду калію при різних швидкостях перемішування розчину. Залежність сигналу від числа обертів одержували, змінюючи напругу на асинхронному двигуні магнітної мішалки. Показано, що при збільшенні швидкості перемішування сила граничного дифузійного струму відновлення трийодиду зростає. Кут нахилу експериментальної прямої $i = f(\sqrt{\omega})$ близький до розрахованого значення.

Перед титруванням здійснювали холостий дослід, час якого віднімали від загального часу титрування. Пропонується спосіб обробки кривих титрування.

В табл.2 приведено порівняльні результати випробувань ячейки з покриттям скловуглецевого електроду і без нього при кулонометричному титруванні розчинів тіосульфату натрію.

Таблиця 2

Порівняльні результати кулонометричного титрування розчинів тіосульфату натрію для ячеєк з ізолюючим покриттям і без нього ($n = 5$, $P = 0,95$)

Ячейка	Вміст тіосульфату в пробі, 10^{-11} моль		
	взято	знайдено ($\bar{x} \pm \delta$)	s_r
без покриття	10,0	10,07 ± 0,19	0,015
	1,00	0,71 ± 0,57	0,65
	0,20	не визначається	–
з покриттям	10,0	9,94 ± 0,16	0,013
	1,00	0,86 ± 0,10	0,09
	0,20	0,15 ± 0,10	0,53

З приведених в табл. 2 даних видно, що при вмісті тіосульфату натрію в пробі 10^{-10} моль точність обох ячеєк зіставлювана. На рівні 10^{-11} моль ячейка без покриття знаходиться на межі виявлення, а для ячейки з покриттям межа виявлення знаходиться практично в 5 разів нижче. Як межу виявлення тут використано таке значення визначуваної величини, для якого відносне стандартне відхилення s_r з 5 паралельних визначень дорівнює 0,5 при довірчій ймовірності P = 0,95.

ВИСНОВКИ

1. Запропоновано метод і системи кулонометричного йод-йодидного титрування з амперометричною індикацією кінцевої точки титрування для визначення редокс-мікродомішок без застосування дорогоцінних металів. Показано можливість заміни платинового генераторного аноду на електроди з нержавіючої сталі, ніхрому і хрому при їх відповідній обробці.

2. При вивченні електрохімічної поведінки скловуглецю в йод-йодидному розчині виявлено хвилю катодного відновлення трийодид-іонів. Встановлено, що за відсутності йоду катодний струм зумовлено відновленням іонів гідроксонію, при цьому його густина значно менша, ніж на платині.

3. Запропоновано нові прийоми модифікації поверхні скловуглецевого електроду для підвищення чутливості йод-йодидного титрування: виконання його поверхні в вигляді поліелектроду і електрохімічна поліровка в створеному електроліті.

4. Показано можливість і перевірено новий принцип кулонометричного титрування в тонкому шарі циркулярноперемішуваного розчину на робочій поверхні індикаторного електроду з одночасною її механічною модифікацією. Проаналізовано процеси, що відбуваються в тонкому приелектродному шарі.

5. На основі вказаного принципу створено і випробувано сенсор для визначення релокс-субмікродомішок в водних розчинах з межею виявлення 10^{-12} моль з мінімального об'єму проби (не більше 0,2 мл).

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО В РОБОТАХ

1. Кричмар С.И., Безпальченко В.М., Ефимцев В.П. Система для кулонометрического титрования восстановителей электрогенерированным иодом/ Укр. хим. журн. – 1993. Т. 59. N 6. – С. 627 – 629.

2. Кричмар С.И., Безпальченко В.М., Ефимцев В.П. Кулонометрическое йод–йодидное титрование серосодержащих соединений в жидких и газовых средах / Ресурсосберегающие технологии: Тематич. сб. науч. трудов / Ин–т системн. исслед. образов. – Киев, 1993. – С. 130 – 134.

3. А.с. 1356727 СРСР, МКВ^4 G 01 N 27/48. Полярографическая ячейка / С.И. Кричмар, А.Е. Семенченко, В.П. Ефимцев. – Заявлено 11.04.86. ДСП.

4. А.с. 1473526 СРСР, МКВ^4 G 01 N 27/44. Способ кулонометрического титрования электрогенерированным иодом / С.И.Кричмар, В.П. Ефимцев. – Заявлено 18.07.86. ДСП.

5. А.с. 1578621 СРСР, МКВ^4 G 01 N 27/42. Способ кулонометрического титрования жидкостей электрогенерированным иодом и устройство для его осуществления / С.И. Кричмар, В.П. Ефимцев.– Заявлено 21.07.87. Опубл. 15.07.90. Бюл. N26.

6. А.с. 1618130 СРСР, МКВ^4 G 01 N 27/30. Индикаторный стеклоуглеродный электрод с модифицированной поверхностью / С.И. Кричмар, В.П. Ефимцев. – Заявлено 11.04.89. ДСП.

7. А.с. 1688673 СРСР, МКВ^4 G 01 N 27/42. Способ подготовки стеклоуглеродного индикаторного электрода / С.И. Кричмар, В.П. Ефимцев. – Заявлено 11.04.89. ДСП.

8. А.с. 1720383 СРСР, МКВ^4 G 01 N 27/44. Генераторный электрод для кулонометрического титрования электрогенерированным иодом / С.И. Кричмар, В.П. Ефимцев, Н.А. Сотникова. – Заявлено 21.02.90. ДСП.

9. А.с. 1827617 СРСР, МКВ^4 G 01 N 27/42. Устройство для кулонометрического титрования электрогенерированным йодом / С.И. Кричмар, В.П. Ефимцев. – Заявлено 11.02.91. – Опубл. 15.07.93. Бюл. N 26.

10. Кричмар С.И., Ефимцев В.П. Микрокулонометрическое титрование пикомолярных количеств окислителей и восстановителей в жидких растворах // Тез. докл. юбил. науч. конф., посвящ. 10–лет. Херсон. индустр. ин–та, 5 – 7 июня 1991 г. Херсон, 1991. – С. 56.

11. Кричмар С.И., Ефимцев В.П., Сотникова Н.А. Замена драгметаллов в электрохимических приборах для инструментальных методов анализа // там же. - С. 57.

12. Разработка инструментальных методов анализа микропримесей в газовых и жидких средах // Отчет о НИР (заключительный). N гос. регистр. 018200900780. - Херсон. индустр. ин-т. - Херсон, 1985.

13. Создание методов анализа высокочистых веществ с чувствительностью в 100 - 1000 раз выше существующей. Кулонометрические системы с электрохимическим усилением для анализа субмикропримесей в жидкостях и газах // Отчет о НИР. N гос. регистр. 01900067108. -Херсон. индустр. ин-т. - Херсон, 1990.

14. Создание сенсора для анализа сверхмалых концентраций активных примесей в жидкостях с чувствительностью не ниже $1 \cdot 10^{-10}$ моль из объемов не менее 2 - 3 микролитра // Отчет о НИР. - Херсон. индустр. ин-т. - Херсон, 1991.

SUMMARY

Yefimtsev V.P. Systems of coulometric iodine-iodide titration for determining redox-microadmixtures. Dissertation for the degree of Candidate of Chemistry Sciences on the speciality 02.00.02 - analytical chemistry. The Ukrainian State Chemical Technological University, Dniepropetrovsk, 1997.

7 scientific works and 7 author's certificates, which contain new ideas of increasing sensitivity of electrochemical systems for the determination of redox-microadmixtures are presented. New methods are suggested for modificating the surface of the indicator glassy carbon electrode, as well as the analysis out of a thin regularly mixed layer of electrolite on its surface, the latter permitling to obtain sensitivity 10^{-12} mol from the volume of 0,2 ml sample.

АННОТАЦИЯ

Ефимцев В.П. Системы кулонометрического иод-иодидного титрования для определения редокс-микропримесей. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия. Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск, 1997.

Защищается 7 научных работ и 7 авторских свидетельств, которые содержат новые идеи повышения чувствительности электрохимических систем при определении редокс-микропримесей. Предложены новык приемы модификации поверхности индикаторного стеклоуглеродного электрода, а также анализ из тонкого регулярноперемешиваемого слоя электролита на его поверхности, что позволило получить чувствительность 10^{-12} моль из объема пробы 0,2 мл.

Ключові слова: кулонометричне титрування, визначення мікродомішок, електродні системи, модифікація поверхні, чутливість.

Подписано к печати 26.12.96 Формат бумаги 60x84 1/16

Усл. печ. л. 1,0 Тираж 100

Херсон. индустриальный ин-т

325008. Херсон. Бериславское шоссе. 24

44224

Ав 36.961