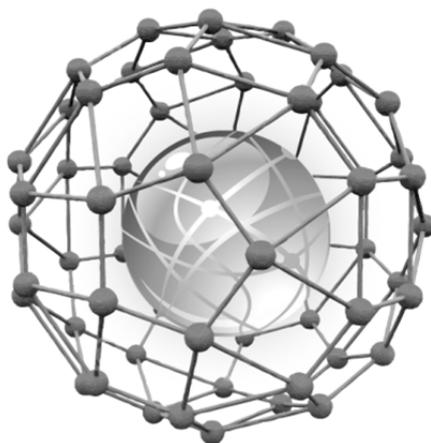


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Химический факультет

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Материалы Международной научной конференции
21–22 мая 2015 г.

Том 3



Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2015

4. Evtyugin G.A. `Elektrohimicheskie biosensory na osnove grafitovyh `elektrodov, modificirovannyh polianilinom, dlya opredeleniya fosfororganicheskikh pesticidov / G.A. Evtyugin, G K. Budnikov, A.N. Ivanov. // Ukrainskij himicheskij zhurnal. 2005. T.71, No 9. S. 51–59.
5. Mezhuiev Ya. O. Metody sinteza polianilina i ego proizvodnyh / Ya.O.Mezhuiev, Yu.V. Korshak, M.I. Shtil'man, A.I. Piskareva // Fiziko-himiya polimerov: sintez, svoystva, primenenie. 2011. № 17. С. 204–208.
6. Shelkovnikov V. V. Grafitovye `elektrody, modificirovannye zolotopolimernoj kompoziciej, dlya opredeleniya rtuti metodom inversionnoj vol'tamperometrii / V.V Shelkovnikov, M.V. Anischenko, A.K. Shul'ga, K. M Minaev // Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. 2013. No 368. S. 204–207.

УДК 543.257.1

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТВЕРДОГО КОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Шумар Светлана Викторовна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: shumar.svetlana@yandex.ru

Кузьминская Елена Анатольевна, магистрант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: elanky@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью совершенствования метода потенциометрического анализа веществ. Одним из современных направлений развития метода является изучение и внедрение в производство перспективных электрохимических сенсоров. Использование твердых композитных электродов (ТКЭ) в электрохимических методах контроля веществ обеспечивает определенные преимущества: низкая стоимость, малый вес, высокое отношение сигнал-шум, широкий диапазон определения потенциалов, сопротивление к пассивации, совместимость с концепцией так называемой «зеленой аналитической химии». Сопротивление к пассивации и возможность электрохимической очистки является особенно важным, потому что загрязнения поверхности электрода, вероятно, является самым большим препятствием к применению электрохимических методов в исследованиях окружающей среды. Возможность химической модификации, проводящей или диэлектрической фазы, или их поверхности и высокая механическая прочность, позволяет широко использовать ТКЭ в проточных системах и в полевых измерениях.

Цель работы: заключалась в исследовании возможности применения ТКЭ для потенциометрического определения некоторых тяжелых металлов.

Методы исследования: титриметрический анализ, потенциометрическое титрование.

Результаты: Полученные на изучаемом электроде кривые осадительного титрования имеют нисходящую форму, высокий скачок потенциала в области точки эквивалентности и хорошую воспроизводимость. Изучены оптимальные условия и разработан способ определения меди (II), свинца(II), ртути(II), кадмия(II) в индивидуальных растворах потенциометрическим титрованием диэтилдитиокарбаматом натрия с использованием твердого композитного индикаторного электрода. Время измерения потенциала индикаторного электрода 60 – 90 секунд. При содержании меди (II), свинца(II), ртути(II), кадмия(II) в диапазоне рабочих концентраций $1 \cdot 10^{-4}$ – 10^{-5} М. величина относительного стандартного отклонения колеблется от 0,002 до 0,012. Погрешность результатов анализа не превышает 2,3 %.

Ключевые слова: потенциометрическое титрование, компьютерная обработка данных титрования, метод линеаризации, твердый композитный электрод.

EXPLORE THE USE OF SOLID COMPOSITE ELECTRODE FOR THE POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF HEAVY METALS

Svetlana V. Shumar, Ph.D., Associate Professor of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: shumar.svetlana@yandex.ru

Elena A. Kuzminskaya, undergraduate student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: elanky@mail.ru

The relevance of the present work is due to the necessity of perfection of the potentiometric analysis technique. One of the modern directions for the development of the method is research and industrial application of perspective electrochemical sensors. The use of solid composite electrodes (SCE) in electrochemical methods of control of substances provides certain advantages: low weight and price, higher signal-noise ratio, wide potential detection range, passivation resistance, and overall compatibility with the "green analytic chemistry" concept. The passivation resistance along with a possibility of electrochemical purification is specifically important because the contamination of electrode surface is probably the largest problem for a more frequent application of electrochemical methods in environmental studies. An ability of chemical modification of conductive or dielectric phases, both bulk and surface and high mechanical strength allow the wide use of SCE in flow systems and field measurements.

The purpose of the present work is to study the possibility of SCE application for potentiometric detection of certain heavy metals.

The methods used in the study: titrimetric analysis, potentiometric titration.

The results: The precipitation titration curves obtained on the studied electrode have descending shape, high potential drop in the equivalence point area, and a good reproducibility. The optimal conditions are studied and a technique of detection of Cu(II), Pb(II), Hg(II), Cd(II) in individual solutions via potentiometric titration by sodium diethyldithiocarbamate with the use of SCE. The time of indicator electrode potential measurement takes from 60 to 90 seconds. With the amount of Cu(II), Pb(II), Hg(II), Cd(II) in the working concentration range of $1 \cdot 10^{-4}$ – 10^{-5} M the relative standard deviation varies from 0.002 to 0.012. The experimental error of measurement does not exceed 2,3 %.

Key words: potentiometric titration, computer processing of titration data, linearization method, solid composite electrode.

Метод потенциометрического титрования, несмотря на бурное развитие физических и физико-химических методов, широко используется на практике. Главным образом это связано с простотой аппаратного оформления, точностью, экспрессностью и доступностью. В последнее время исследования, проводимые в области потенциометрического анализа в основном связаны с разработкой новых или усовершенствованием уже существующих потенциометрических сенсоров [1]. В данной работе рассматривается возможность использования, недавно разработанного ТКЭ, состоящего из смеси полиэтилена и технического углерода, в качестве потенциометрического сенсора. Потенциометрическое титрование проводили на рН-метре/ионометре ИТАН в режиме измерения э.д.с. Модельные растворы свинца(II), кадмия(II) ртути(II) и меди(II) готовили растворением точных навесок. Для потенциометрического определения тяжелых металлов в водных средах методом осаждения, в качестве потенциометрического титранта широко используется диэтилдитиокарбамат натрия (ДДТК–Na), его способность образовывать весьма прочные комплексы с широким кругом катионов позволяет использовать его в качестве потенциометрического реагента для анализа макро- и полумикроколичеств металлов в различных растворах. Раствор ДДТК–Na готовили из препарата, очищенного перекристаллизацией в этаноле.

Кривые потенциометрического титрования, полученные при использовании ТКЭ, в качестве индикаторного электрода, во всех случаях, имели вид, аналогичный виду кривой, представленной на рис. 1. На всех кривых потенциометрического титрования индивидуальных ионов фиксируется четкое проявление скачка потенциала, что позволяет достаточно точно определить эквивалентные объемы раствора титранта. На форму кривой титрования оказывают влияние кислотность среды, состав фонового электролита, определяемые концентрации и величина K_s образующихся осадков. Для повышения точности нахождения точки эквивалентности, кривые титрования обрабатывали методом фрагментарной линеаризации [2]. На начальном участке кривой титрования, наблюдается некоторое аномальное возрастание электродного потенциала (рис. 1, до точки E). Скорее всего, это можно объяснить отклонением потенциала ТКЭ от нернстовских значений, так как при низких концентрациях определяемого иона в начальной стадии титрования возможно образование пересыщенного раствора и отсутствие твердой фазы согласно правилу произведения растворимости. Поэтому точки начального участка кривой титрования должны быть исключены из обработки. На участке АВ в области скачка потенциала (рис. 1) наблюдается наилучшая теснота линейной связи между переменными X и Y. Данные

титрования в координатах X–Y хорошо укладываются на прямую линию ($r = 0,9999999$), ее угловой коэффициент численно совпадает с теоретическим эквивалентным объемом титранта.

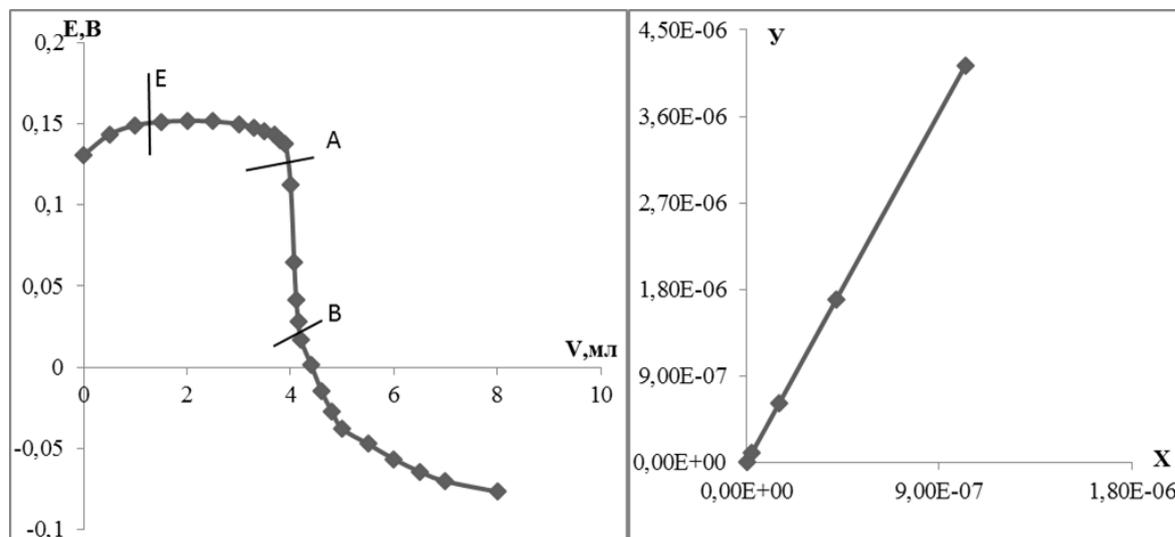


Рис. 1. Кривая потенциметрического титрования модельного раствора, $3,13 \cdot 10^{-4}$ М Cu(II) раствором $3,87 \cdot 10^{-3}$ М ДДТК–Na (рН 5,08, $P = 0,95$; $n = 3$; ТКЭ, $V_{ал} 25$ мл) и график линейризации фрагмента АВ

Проверку правильности определения содержания ионов тяжелых металлов в модельных растворах проводили методом «введено-найдено». Погрешность результатов анализа не превышает 2,3 %, между введенными и найденными содержаниями не наблюдается статистически значимых расхождений. Величина Sr колеблется от 0,002 до 0,012. Рекомендованная область кислотности среды для проведения анализа рН = 4–6; время измерения потенциала индикаторного электрода от 60 секунд до 90 секунд. Использование в качестве фонового электролита тартрата калия обеспечивает более стабильные результаты анализа в диапазоне рабочих концентраций 10^{-4} – 10^{-5} М.

Таким образом, в результате проведенного исследования, была показана принципиальная возможность потенциметрического титрования индивидуальных растворов свинца(II), меди(II), кадмия(II) и ртути(II) методом осадительного титрования с ДДТК–Na, с применением в качестве индикаторного электрода ТКЭ.

Список литературы

1. Tomas Navratil, JiBarek, Analytical Applications of Composite Solid Electrodes// Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2008. Vol. 39. P.131–147.
2. Марьянов Б.М., Зарубин А.Г., Шумар С.В. Применение прямой регрессии для обработки кривых дифференцированного потенциметрического титрования бинарной смеси гетеровалентных ионов по реакциям осаждения // Журнал аналитической химии. 2003. Т.58, №4. С. 342–346.

References

1. Tomas Navratil, JiBarek, Analytical Applications of Composite Solid Electrodes// Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2008. Vol. 39. P.131–147.
2. Maryanov B.M., Zarubin A.G., Shumar S.V. Primenenie pryamoy regressii dlya obrabotki krivykh differentsirovannogo potentsiometricheskogo titrovaniya binarnoy smesi geterovalentnykh ionov po reaktsiyam osazhdeniy // Zhurnal analiticheskoy khimii. 2003. T. 58, No 4. S. 342–346.