

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СМЕСИ КАТИОНОВ  
С ПОМОЩЬЮ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

По сравнению с ртутным капающим твердые электроды обладают рядом ценных свойств, а именно: позволяют проводить электродные процессы в более положительной области потенциалов; величина диффузионного тока получается более высокой, что дает возможность титровать очень разбавленные растворы.

Применение твердых электродов дает возможность обойтись без ртути и исключить опасность загрязнения лаборатории.

Целью настоящей работы явилась разработка методики амперометрического титрования ряда катионов с применением вибрирующего графитового электрода.

Были проведены титрования  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ , а также смесей  $\text{Cu}^{+2} + \text{Pb}^{+2}$  комплексом III и ионов  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Tl}^{+1}$  и смеси  $\text{Cu}^{+2} + \text{Tl}^{+1}$  — диэтилдитиокарбаматом натрия.

В качестве индикаторного электрода применялся графитовый вибрирующий. Электродом сравнения служил каломелевый насыщенный. Индикаторный электрод готовился из карандашного стержня. Опытным путем было установлено, что наилучшие результаты дают мягкие графитовые стержни марки (ЗМ), которые в дальнейшем и применялись в работе. Для уменьшения остаточного тока электрод пропитывался воском. После каждого определения конец графитового электрода очищался тонкой наждачной бумагой. Установка для амперометрического титрования собиралась по обычной схеме.

Исходные растворы готовились следующим образом:

1. Раствор азотнокислой меди готовился путем растворения точной навески металлической меди в азотной кислоте с последующим выпариванием и перенесением образовавшейся соли в мерную колбу.

2. Раствор азотнокислого свинца готовился из препарата (ч. д. а.) с последующей установкой точной концентрации путем осаждения его в виде хромата [1].

3. Концентрация азотнокислого таллия устанавливалась весовым методом путем осаждения его в виде хромата [ 2 ].

4. Раствор диэтилдитиокарбамата натрия готовился по точной навеске препарата (ч. д. а.).

5. Раствор комплексона III готовился по точной навеске препарата (ч. д. а.), предварительно высушенного при  $80^{\circ}\text{C}$ .

Титрование производилось следующим образом. В электролизер помещали определенное количество раствора соли, компоненты фона и общий объем исследуемого раствора доводился водой до 20 мл. На электроды подавалось необходимое напряжение. Затем из микробюретки небольшими порциями прибавлялся стандартный раствор реактива и после перемешивания снимались показания гальванометра. На основании полученных данных вычерчивался график, из которого определялась эквивалентная точка.

Для амперометрического титрования меди (II), как указывает О.А.Сонгина [3], было предложено много реактивов, в частности комплексон III и диэтилдитиокарбамат натрия. Эти реактивы выпускаются нашей промышленностью, недефицитны, обладают высокой степенью чистоты. Целесообразно было установить, можно ли проводить при их помощи титрование на графитовом вибрирующем электроде.

Ю.И.Усатенко и Ф.М.Тюлюпа [4] определяли медь на платиновом электроде по току окисления диэтилдитиокарбамата натрия при потенциале около  $+0,8 \text{ v}$  (НКЭ).

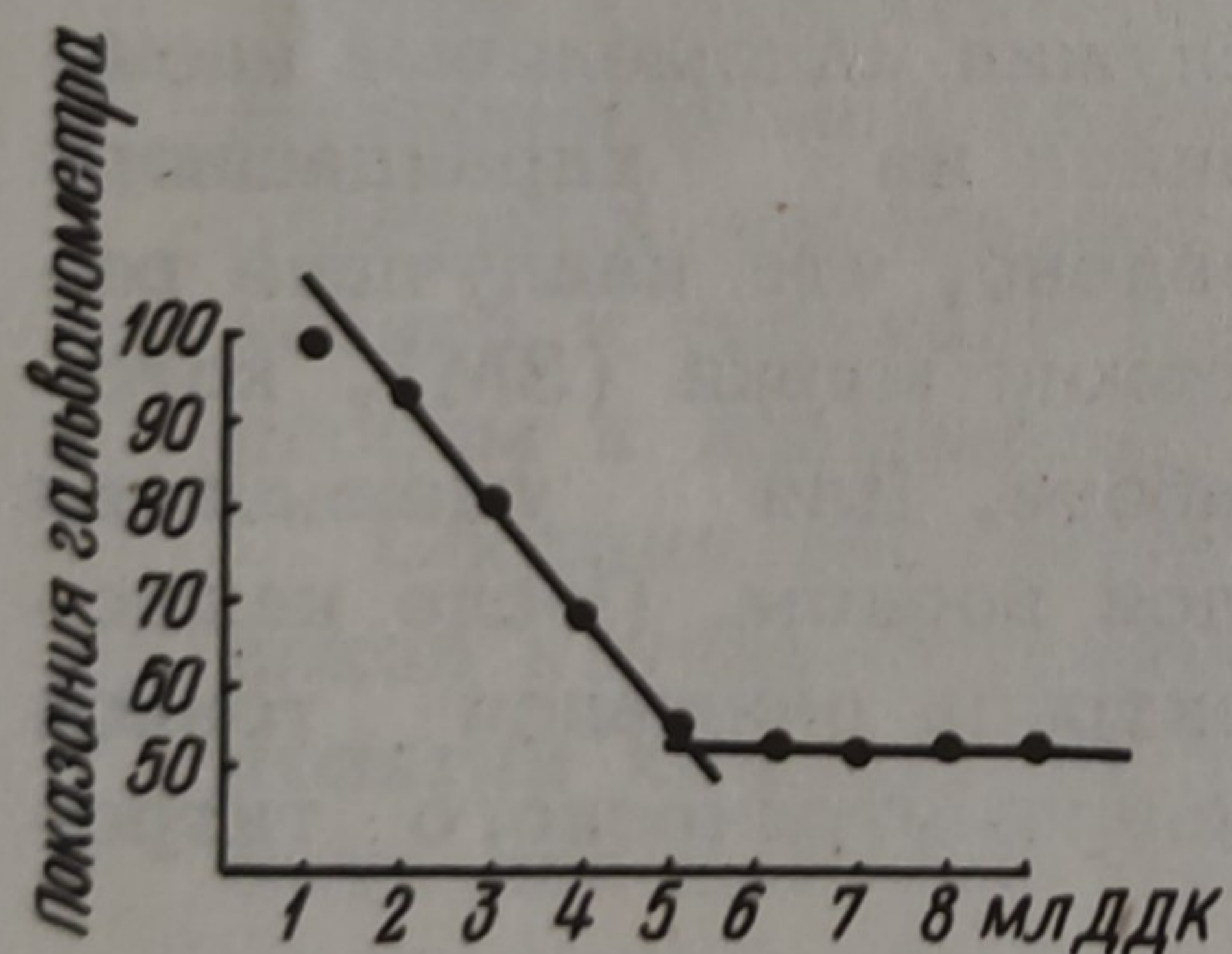


Рис. 1. Титрование меди диэтилдитиокарбаматом натрия.

Нашими опытами установлено, что такое определение может быть проведено при помощи титрования диэтилдитиокарбаматом натрия по току восстановления меди на фоне смеси  $\text{NH}_4\text{OH}(1\text{M}) + \text{NH}_4\text{Cl}(1\text{M})$  при потенциале  $-0,7 \text{ v}$  (НКЭ) на графитовом вибрирующем электроде. При таком титровании получаются четкие графики, из которых легко определить эквивалентную точку. Экспериментальные данные приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Аналогичные графики получены при титровании меди, свинца комплексом III и таллия – диэтилдитиокарбаматом натрия. Титрование меди комплексом III производилось в азотнокислой среде (рН=4) и потенциале – 0,7 в (НКЭ) по току восстановления меди. При этом также были получены четкие графики, дающие возможность легко определить эквивалентную точку. Экспериментальные данные приведены в табл. 1.

В литературе [5] есть указание на возможность титрования свинца комплексом III по току восстановления свинца. Нами этот реактив применен при титровании с графитовым вибрирующим электродом.

Рядом опытов было установлено, что в азотнокислой среде (рН=4) при потенциале 0,7 в (НКЭ) можно получить четкие графики титрования, из которых легко определить эквивалентную точку. Результаты титрования отражены в табл. 1.

Таблица 1. Титрование меди, свинца и таллия диэтилдитиокарбаматом натрия и комплексом III

Ион	Взято	Эквивалентная точка	Найдено	Ошибка		Примечание
				абсолютная	%	
Cu <sup>+2</sup> 0,001М	0,06355	0,20	0,06355	0	0	ДДК
	0,1271	0,41	0,1328	0,00318	+2,5	ДДК
	0,19065	0,62	0,1970	0,00635	+3,3	ДДК
	0,2542	0,79	0,2510	0,0032	-1,3	ДДК
	0,3178	0,97	0,3082	0,0096	-3	ДДК
	0,06355	0,32	0,06406	0,0051	+0,8	ЭДТА
	0,12710	0,64	0,12812	0,0102	+0,8	ЭДТА
	0,19065	0,95	0,18970	0,0095	-0,5	ЭДТА
	0,2542	1,25	0,25039	0,0381	-1,5	ЭДТА
Pb <sup>+2</sup> 0,01М	2,072	0,32	2,0886	0,0166	+0,8	ЭДТА
	4,144	0,62	4,0508	0,0932	-2,2	ЭДТА
	6,216	0,98	6,3921	0,1761	+2,8	ЭДТА
	8,288	1,26	8,2258	0,0006	-0,75	ЭДТА
Tl <sup>+1</sup> 0,001М	0,1022	0,51	0,1042	0,002	+2,0	ДДК
	0,2044	1,03	0,2105	0,0061	+3,0	ДДК
	0,3066	1,48	0,3025	0,0041	-1,3	ДДК
	0,4088	1,92	0,3924	0,0164	-4,0	ДДК

Примечание: ДДК = 0,01 М, ЭДТА = 0,0315 М

Рядом опытов было установлено, что при титровании ионов таллия (1) диэтилдитиокарбаматом натрия на фоне  $\text{NH}_4\text{OH}(\text{IM}) + \text{NH}_4\text{Cl}(\text{IM})$  при помощи графитового вибрирующего электрода по току восстановления таллия при потенциале  $-0,6 \text{ v}$  (НКЭ) можно получить четкие графики титрования. Экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Основываясь на проведенных опытах по определению ионов меди, свинца и таллия, мы исследовали возможности титрования с помощью вибрирующего графитового электрода смесей из двух указанных катионов.

Смесь меди и свинца титровалась комплексомом III в азотнокислой среде ( $\text{pH} = 4$ ) при потенциале  $-0,7 \text{ v}$  (НКЭ). Полученные результаты даны в табл. 2 и на рис. 2.

Таблица 2. Титрование смеси  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  комплексомом III и смеси  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{TlNO}_3$  диэтилдитиокарбаматом натрия

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - 0,01 \text{ M}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - 0,01 \text{ M}$ ,  
 ЭДТА  $- 0,0315 \text{ M}$   $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 -$   
 $- 7,76 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{TlNO}_3 - 8,73 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  
 ДДК  $- 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

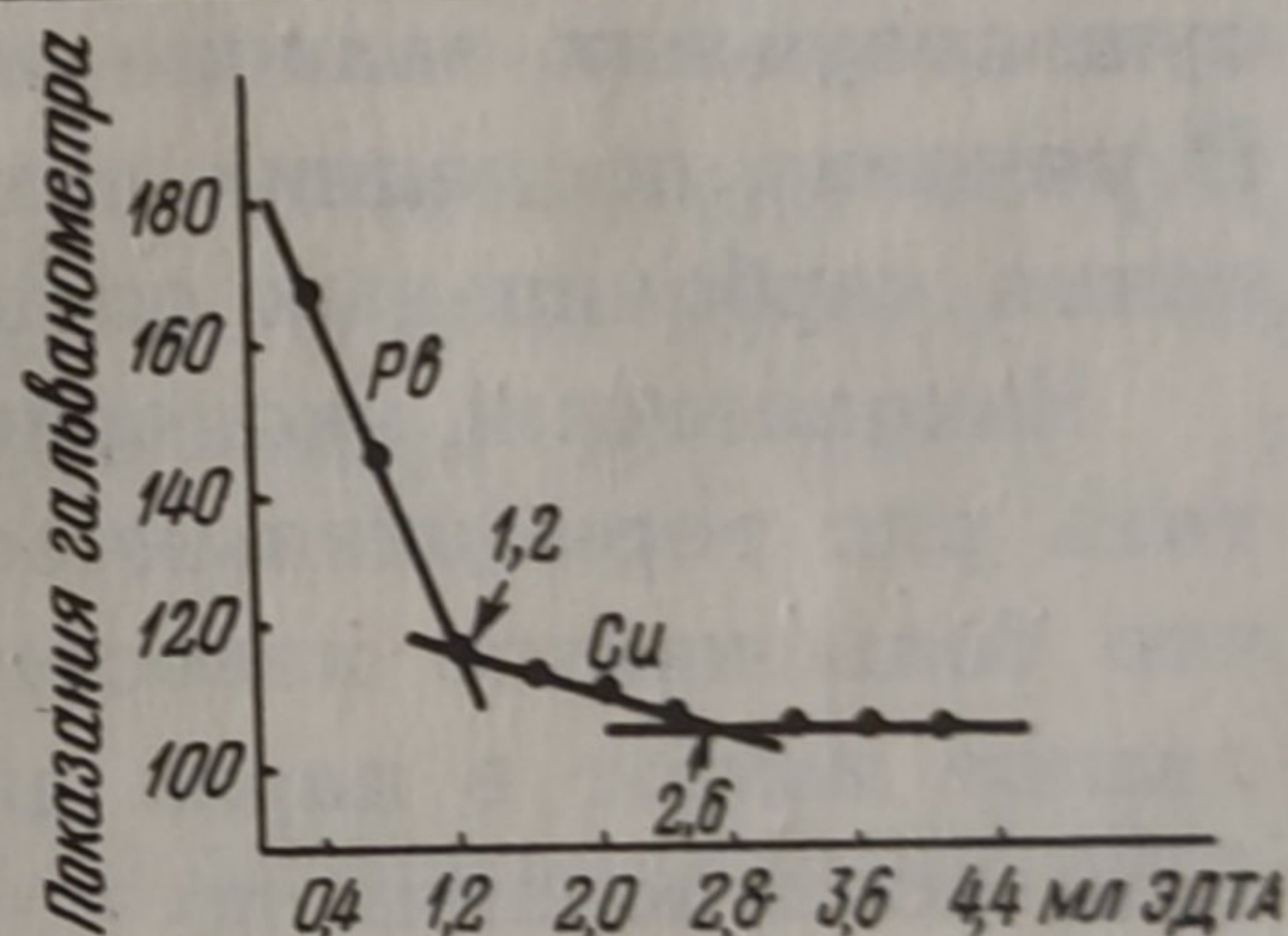
Ион	Взято	Эквивалентная точка	Найдено	Ошибка		Номер смеси
				абсолютная	%	
$\text{Cu}^{+2}$	0,6355	0,29	0,6450	0,0095	+1,5	1
$\text{Pb}^{+2}$	2,0720	0,28	2,0306	0,0414	-2,0	
$\text{Cu}^{+2}$	1,9065	0,84	1,8684	0,0381	-2,0	2
$\text{Pb}^{+2}$	4,1440	0,58	4,1026	0,0414	-1,0	
$\text{Cu}^{+2}$	3,1775	1,40	3,1140	0,0635	-2,0	3
$\text{Pb}^{+2}$	8,2880	1,20	8,7024	0,4140	+5,0	
$\text{Cu}^{+2}$	0,0493	0,78	0,0483	0,0010	-2,03	4
$\text{Tl}^{+1}$	0,3677	0,90	0,3679	0,0102	+2,85	

Продолжение табл. 2.

Ион	Взято	Экви-валентная точка	Найдено	Ошибка		Но-мер смеси
				абсолютная	%	
$\text{Cu}^{+2}$	0,0493	0,80	0,0508	0,0015	+3,04	5
$\text{Tl}^{+1}$	0,7154	1,76	0,7195	0,0041	+0,57	
$\text{Cu}^{+2}$	0,1481	2,32	0,1474	0,0007	-0,47	6
$\text{Tl}^{+1}$	0,7154	1,74	0,7113	0,0041	-0,57	
$\text{Cu}^{+2}$	0,0985	1,50	0,0953	0,0032	-3,25	7
$\text{Tl}^{+1}$	0,8932	2,20	0,8994	0,0062	+0,69	
$\text{Cu}^{+2}$	0,0985	1,50	0,0953	-0,032	-3,25	8
$\text{Tl}^{+1}$	0,5355	1,40	0,5723	0,0368	+6,87	

Примечание: 1-3 - титровались ЭДТА; 4-8 - ДДК.

Рис. 2. Титрование смеси катионов свинца и меди комплексом III.



Смесь азотнокислых солей меди и таллия титровалась диэтилдитиокарбаматом натрия при потенциале  $-0,6\text{v}$  (НКЭ) на фоне смеси  $\text{NH}_4\text{OH}$  (II) +  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (II). Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таким образом, при помощи графитового вибрирующего электрода возможно проводить амперометрическое титрование ионов меди, свинца и таллия, а также двойных смесей ионов меди со свинцом и меди с таллием. Во всех перечисленных случаях получаются достаточно четкие графики, позволяющие определять эквивалентные точки.

#### Л и т е р а т у р а

1. Шарло Г. Методы аналитической химии. - М. - Л., 1965, с. 781.
2. Башилова Н.И. Количественное определение в виде бихромата. - ЖАХ, 1962, 1, №2, с. 17.
3. Соингина О.А. Амперометрическое титрование. - М., 1957, с. 252.
4. Усатенко Ю.И., Тюлюпа Ф.М. Свинец как инди-

катор при амперометрическом титровании раствором диэтилди-  
тиокарбамата натрия. - Зав.лаб., 1958, 24, №11, с. 1327.

5. Reilley G., Scribner W., Temple C. Ampe-  
rometric Titration of Two-and Three- Component  
Mixtures of Metal Ions with (Ethylendinitrilo) tetra-  
acetic Acid. - Anal. Chem., 1956, 28, p. 450.