

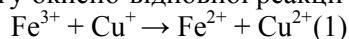
НЕОРГАНІЧНА, АНАЛІТИЧНА ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ

А. Г. Ахметшин, З. І. Янів, Я. В. Панасюк
Тернопільський національний педагогічний університет
ім. Володимира Гнатюка

УДК 543.257

ЕЛЕКТРОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РІЗНИХ ЧИННИКІВ НА РІВНОВАГУ В СИСТЕМІ ФЕРУМ(II) – БРОМОКУПРАТИ.

Незважаючи на великий прогрес в створенні нових методів аналізу, який зв'язаний не тільки із зміщенням акцентів на фізичні методи, але і з постійним удосконаленням апаратури, що використовують з цією метою, пошук нових реагентів для розробки хімічних методик визначення окремих об'єктів триває. Це пояснюється відсутністю необхідності у використанні складної і дорогої апаратури при застосуванні хімічних методів. Ферум належить до числа важливих як в технічному, так і біологічному плані елементів, тому його визначення в різних об'єктах відрізняється такою ж різноманітністю, зумовленою не лише природою об'єктів, в яких відбувається визначення, але й різними вимогами до чутливості, селективності, швидкості визначення, складності методу, доступності, вартості і якості реагентів та апаратури. В даній роботі об'єктом дослідження вибрана реакція між компонентами систем $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ і $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Стандартна величина редокс-потенціалу системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ дорівнює +0.77 В, а системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ – +0.17 В. За правилами визначення напрямку перебігу окисно-відновної реакції вона буде відбуватися так:



При застосуванні цієї реакції з аналітичною метою виникає ряд суттєвих проблем. Для кількісного визначення процес потрібно зводити в сильноокислому середовищі, тому що солі феруму (III) сильно гідролізують при підвищенні рН вище 1. Йони купруму (I) швидко окиснюються при зберіганні у водних розчинах або диспропорціують, що неприпустимо при використанні таких розчинів як титрантів. Метою даної роботи є пошук умов, за яких вище вказана реакція кількісно відбувається в зворотному напрямку. В багатьох попередніх дослідженнях [1-8], доведено, що хлориди або броміди при високих концентраціях сильно підвищують окиснювальну здатність Cu^{2+} . Ця властивість використана для розробки оригінальних методик одночасного визначення кількох катіонів важких металів в водних розчинах без їх розділення за допомогою сульфуровмісних органічних реагентів. В роботах [9-10] розчин CuSO_4 вперше був використаний як титрант для амперметричного і потенціометричного визначення феруму(II) і встановлено, що на рівновагу процесу (1) суттєво впливають броміди, рН розчину і температура. Крім того виявлено, що присутність молібдату як каталізатора значно покращує результати визначення. Ретельне дослідження впливу саме цих чинників нами проведено в даній роботі. Спочатку вивчена електрохімічна поведінка розчинів солей купруму та феруму на фоні броміду калію. Вольтамперограми розчинів одержані з використанням установки, схема якої представлена на рис. 1.

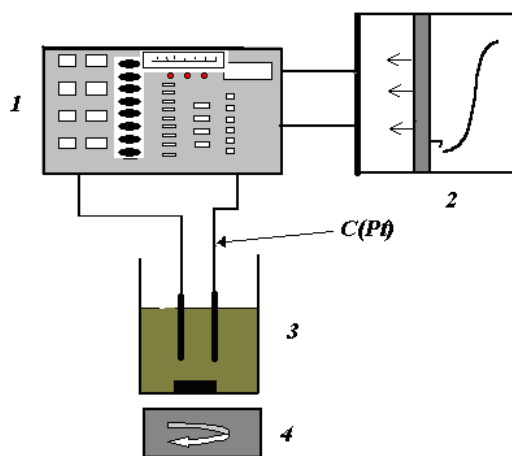


Рис.1. Схема установки для вольтамперометричних досліджень: 1 - полярограф ПУ-1; 2 - самопишучий потенціометр ЛКД-4; 3 - електрохімічна комірка; 4 - магнітна мішалка

Залежність сили струму для розчинів солей феруму (II, III) і купруму в електрохімічній комірці від різниці потенціалів досліджували в області 0–0.8 В при її розгортанні в анодну область. Електродом порівняння був насичений каломельний електрод, а індикаторним – графітовий.

Встановлено, що Cu^{2+} відновлюється на графітовому електроді у присутності бромід-йонів (рис. 2), а висота катодної хвилі пропорційна концентрації йонів Cu^{2+} . Зі збільшенням концентрації бромід-йонів відновлення йонів Cu^{2+} на індикаторному електроді полегшується, чим пояснюється зміщення потенціалу напівхвилі катодного процесу відновлення в одну область (рис. 3). Зниження висоти площадки катодної хвилі при високій концентрації бромідів (4 моль/л) пояснюється зменшенням коефіцієнта активності і зниженням швидкості дифузії бромокупратів (II), внаслідок зростання негативного заряду комплексних йонів, які дифундують проти градієнту потенціалу. Аналіз кривих (рис. 2 і 3) дозволяє зробити висновок про можливість використання розчинів солей купруму (II) як амперометричних титрантів при титруванні без накладання різниці потенціалів на електроди комірки, що дозволяє суттєво спростити амперометричну установку (рис. 4).

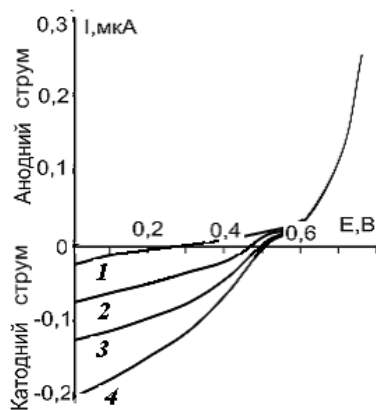


Рис.2. . Вольтамперограми розчинів Cu^{2+} : 1 – фон (4 моль/л NaBr); 2 – $4 \cdot 10^{-5}$; 3 – $8 \cdot 10^{-5}$; 4 – $1.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л

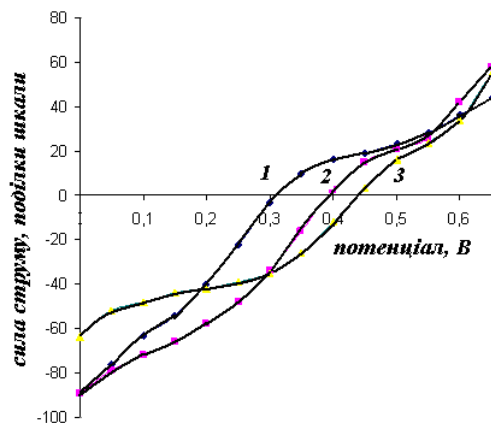


Рис.3. Вольтамперограми розчинів $1.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л Cu^{2+} на фоні NaBr таких концентрацій: 1 – 1; 2 – 2.5; 3 – 4 моль/л

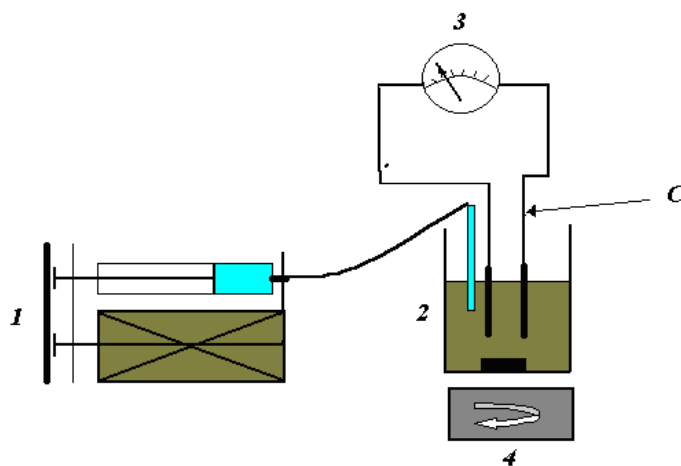


Рис.4. Схема спрощеної установки для амперометричного титрування: 1 – дозатор медичний; 2 – електрохімічна комірка; 3 – мікроамперметр; 4 – магнітна мішалка

В роботі були відтитровані потенціометричним і амперометричним методом розчини солей феруму (II) різної концентрації при різних концентраціях бромідів і рН розчинів. Кислотність розчинів (рН) регулювалась додаванням ацетатного буфера. Титрування можна виконувати при різних значеннях накладеної різниці потенціалів на електродну систему. Так, з рис. 5 видно, що одновалентний купрум також є електроодноактивним. При потенціалі 0.3 В починається його окиснення, а при 0.6 В спостерігається площадка дифузійного струму. Тому, при 0.6 В і вище здійснювати титрування можна за струмом окиснення бромокупратів (I), але таке титрування має ряд незручностей. По-перше, при таких високих концентраціях бромідів відбувається їх окиснення, а високий фоновий струм, внаслідок проходження цього процесу, буде додаватися до високих значень конденсаторного струму при цих потенціалах. Крива титрування буде мати Г-подібну форму, тобто струм буде зростати під час титрування, тому що при проходженні реакції буде утворюватися бромокупрат (I), який є електроодноактивним. Це також недолік методики, особливо коли вимірювання сили струму обмежується можливостями електровимірювального

приладу. До того ж, необхідність створення певної різниці потенціалів між електродами не дозволяє здійснити назване вище спрощення установки. Йони феруму (II і III) в цих умовах виявилися електроднопасивними, тому амперометричне титрування проводили при нульовому значенні потенціалу з індикаторним графітовим електродом. Потенціометричні вимірювання і потенціометричне титрування проводили на приладі, схема якого представлена на рис. 6.

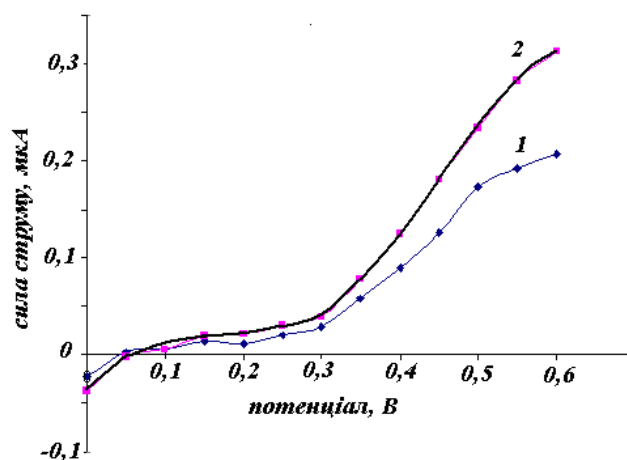


Рис.5. Вольтамперограми (різниця між струмом цих розчинів і струмом фону) розчинів Cu^+ на фоні 4M KBr при таких концентраціях Cu^+ : 1 – $8 \cdot 10^{-5}$; 2 – $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л

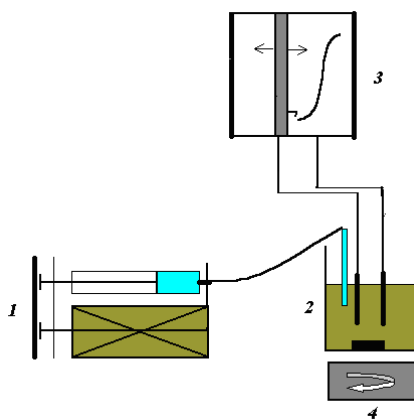


Рис.6. Схема установки для потенціометричних досліджень: 1 – дозатор медичний; 2 – електрохімічна комірка; 3 – самописчий потенціометр ЛКД-4; 4 – магнітна мішалка.

Електрохімічна комірка для потенціометричного дослідження складалася з платинового (індикаторного) електрода та хлоридсрібного електрода порівняння. Замість самописця ЛКД-4 іноді використовували рН-метр-мільвольтметр рН-150, а результати вимірювання фіксували через певні проміжки часу.

Для того, щоб реакція проходила в потрібному напрямку, необхідно таке співвідношення потенціалів, коли редокс-потенціал системи, де знаходиться вибраний нами окисник, був би значно більшим, ніж потенціал другої системи. В реакції, що вивчається, потрібно збільшити потенціал системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ і зменшити потенціал системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. З рівняння Нернста:

$$\phi = \phi_o + 0.059 \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

видно, що для зміни потенціалу потрібно змінити співвідношення концентрацій окисненої і відновленої форми в даній системі. Шарло [11] (рис. 7) показує, що потенціал в системі $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ залежить від концентрації хлоридів в розчині і зумовлене тим, що хлорокупрати (I) стійкіші ніж хлорокупрати (II). Можна було припустити, що у присутності бромідів система $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ буде поводити себе подібно. Для підтвердження, нами були виміряні потенціали цієї системи у присутності броміду калію різної концентрації. Водневий показник (рН=5) підтримували додаванням буферного розчину. Загальний об'єм електроліту складав 25 мл. Результати вимірювання представлені на рис. 8.

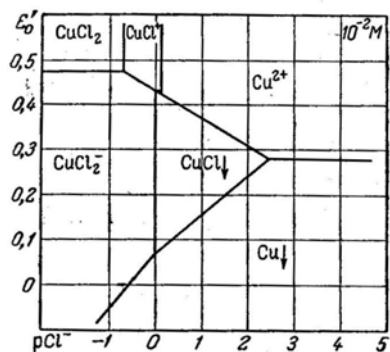


Рис.7. Діаграма потенціал – pCl для купруму

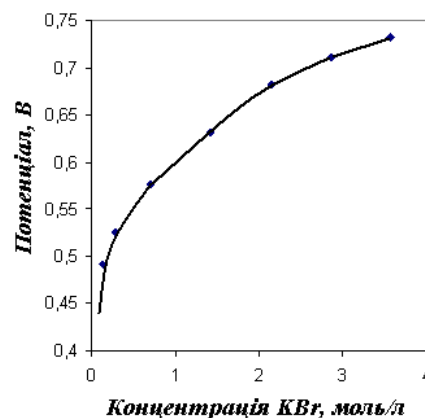


Рис.8. Залежність потенціалів системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ від концентрації KBr

Одержані дані свідчать, що зростання концентрації бромідів викликає значне збільшення редокс-потенціалу системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$, а це супроводжується посиленням окисної здатності Cu^{2+} . На рис. 9 представлені результати потенціометричного титрування 224 мкг Fe^{2+} на фоні різних концентрацій броміду калію. Визначення стає можливим тоді (криві 3 і 4), коли потенціал даної системи стає більшим ніж потенціал системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Зі збільшенням різниці між потенціалами цих двох систем (ЕРС реакції) зростає величина стрибка на кривій титрування звичайної форми і висота піка на диференційній кривій (рис. 9б).

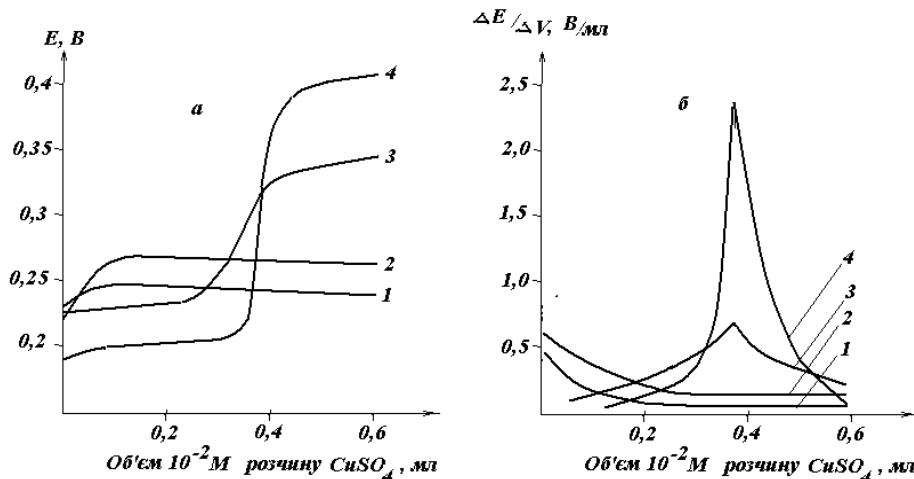


Рис.9. Криві потенціометричного титрування 0.224 мг Fe^{2+} розчином CuSO_4 в звичайній (а) та диференційній (б) формі при різних концентраціях KBr: 1 – 0.16; 2 – 0.8; 3 – 2.0; 4 – 4.0 моль/л

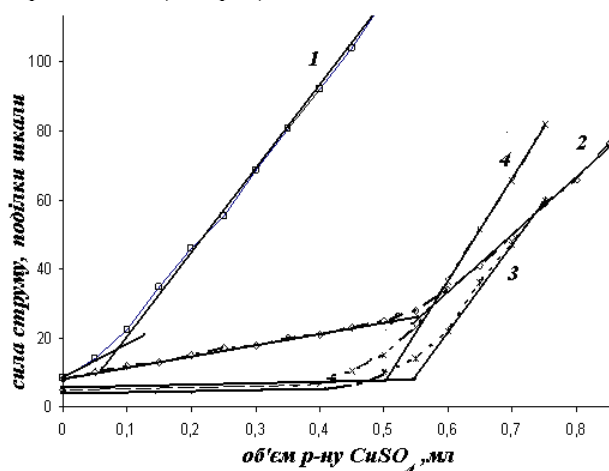


Рис.10. Амперометричне титрування розчину $8 \cdot 10^{-5} \text{M Fe}^{2+}$ розчином 10^{-2}M CuSO_4 на фоні 4M розчину KBr (рН = 5.5) при таких концентраціях KBr(моль/л): 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4, 5 – 4

Серія кривих амперометричного титрування рис. 10 також демонструє вплив концентрації бромід-іонів на характер хімічного процесу в розчині, що титрується. рН розчинів в усіх випадках створено найбільш оптимальним для реакції. Одержані результати показують, що зі збільшенням концентрації

бромід-йонів окиснення феруму (II) стає більш кількісним. При малих концентраціях бромідів окисно-відновна реакція взагалі не відбувається (крива 1).

Наступний чинник, дія якого перевірялась в даній роботі, це була концентрація йонів гідроксонію. На рис. 11 представлені результати, де потенціал системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ при еквімолярному співвідношенні окисника і відновника був виміряний при різних значеннях рН, але при максимальній концентрації броміду калію (4 моль/л). Характер даної залежності дуже добре корелює з результатами, наведеними в монографії Лайтинена [12]. Схема діаграми, яку він представляє, приведена на рис. 12.

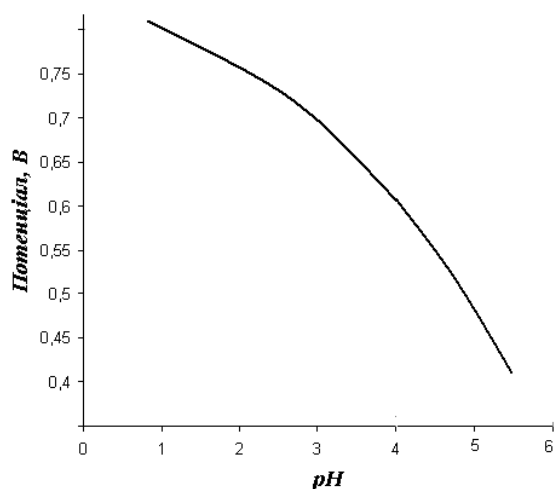


Рис.11. Залежність потенціалу системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ від рН розчину

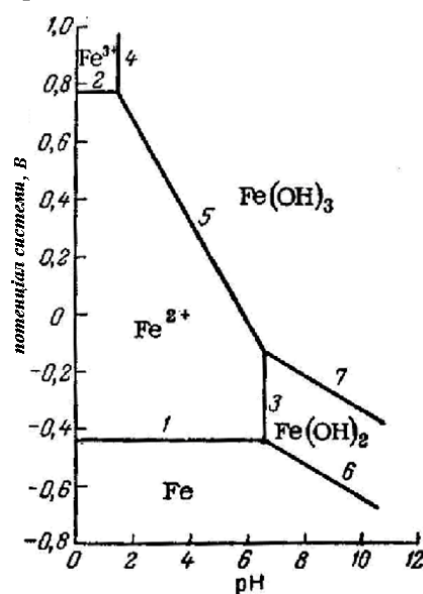


Рис.12. Діаграма потенціал – рН для феруму

Одержані результати легко пояснюються. З діаграми рис. 12 [12] видно, що потенціал системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ зменшується зі зменшенням концентрації йонів гідроксонію в розчині. Причиною цього є велика різниця в розчинності гідроксидів $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Якщо навіть припустити, що в умовах визначення ці гідроксиди утворюються одночасно, тоді

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}] &= \text{ДР}_1 / (10^{\text{pH}-14})^3, \text{ а} \\ [\text{Fe}^{2+}] &= \text{ДР}_2 / (10^{\text{pH}-14})^2 \end{aligned}$$

де ДР_1 і ДР_2 – добутки розчинності, відповідно, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Потенціал системи дорівнює

$$\varphi = 0.77 + 0.058 \lg [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}].$$

Якщо підставити значення концентрацій, знайдені через добутки розчинності, отримаємо вираз

$$\varphi = 0.77 + 0.058 \lg \text{ДР}_1 / (\text{ДР}_2 \cdot 10^{\text{pH}-14}),$$

з якого видно, що чим вищий рН розчину, тим менший потенціал системи, тим відповідно слабший її окисник і сильніший відновник. Насправді, вплив рН значно суттєвіший, тому що в кислих розчинах $\text{Fe}(\text{OH})_2$ практично не утворюється. Така зміна потенціалу даної системи дозволяє проводити реакцію (1) в зворотному напрямку.

Потенціал системи, яка містить йони Fe^{2+} , при додаванні до неї розчину CuSO_4 , зростає в незначній мірі (рис. 13а, крива 1), що свідчить про рівність потенціалів обох систем. В кислому середовищі, в якому здійснюється титрування, потенціал системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ досить високий. З рис. 11 можна визначити цей потенціал (при рН 2.7 він дорівнює ≈ 0.7 В). Величина потенціалу системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ в цих умовах складає 0.73 В (рис. 8). В даному випадку ми порівнюємо величини потенціалів систем, в той час як криві рис. 13а показують нам зміну ЕРС електрохімічної комірки, але ці криві дозволяють нам спостерігати зміну потенціалів обох систем при зміні умов титрування. Відомо, що частина кривої до точки еквівалентності визначається зміною потенціалу системи, яка титрується, а після цього моменту – зміною потенціалу системи титранта. Отже, при зростанні рН потенціал системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ сильно зменшується, що видно за зниженням ЕРС на початку титрування ($\Delta E = 0.2$ В), а незначне зниження кінцевих гілок кривих титрування демонструє значно слабше зменшення потенціалу системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ($\Delta E = 0.05$ В). Це супроводжується збільшенням стрибка потенціалу на кривих титрування звичайної форми (рис. 13а) і висоти піка на диференційних кривих (рис.13 б). На залежності висоти піка кривих диференційного титрування від рН розчину (рис. 14) є максимум при переході від кислого середовища до лужного. Саме в цих умовах починається гідроліз солей двохвалентного феруму, чим і пояснюється такий характер залежності в даній області рН.

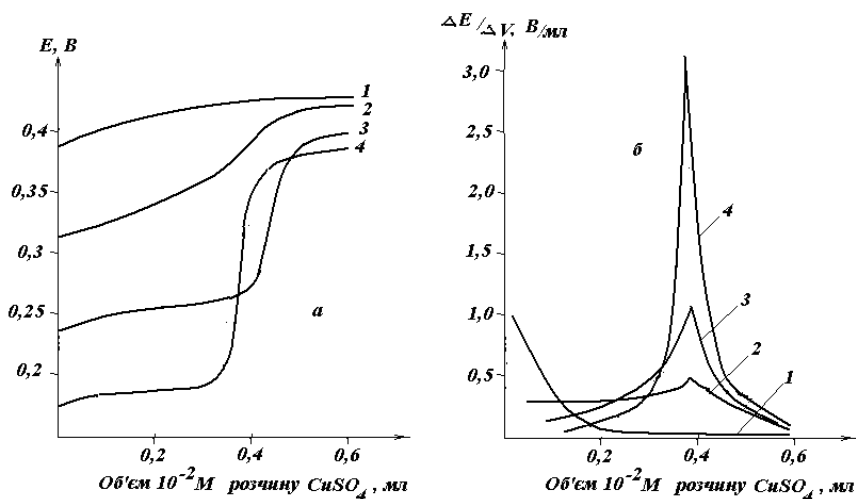


Рис.13. Криві потенціометричного титрування 0.224 мг Fe^{2+} розчином CuSO_4 в звичайній та диференційній формі при різних рН розчину: 1 – 2.7; 2 – 3.89; 3 – 4.68; 4 – 5.78

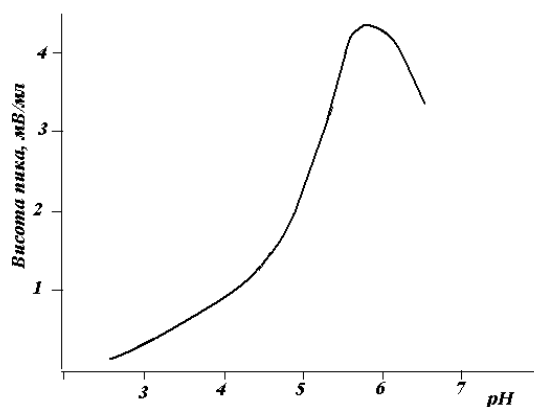


Рис.14. Залежність висоти піка на диференційній кривій потенціометричного титрування Fe^{2+} від рН розчину

На рис.15 представлені криві амперометричного титрування однакових кількостей солей Fe^{2+} при різних значеннях рН розчинів. При додаванні титранту (Cu^{2+}), який в даних умовах є електродноактивним, підвищення сили катодного струму вказує на некіліксний характер проходження хімічної реакції між йонами Fe^{2+} і Cu^{2+} . Отже, підвищення рН сприяє повному окисненню Fe^{2+} (при рН 5.5 гілка кривої титрування до точки еквівалентності практично горизонтальна). Для того, щоб краще спостерігати вплив рН, концентрація бромідів була взята максимальною.

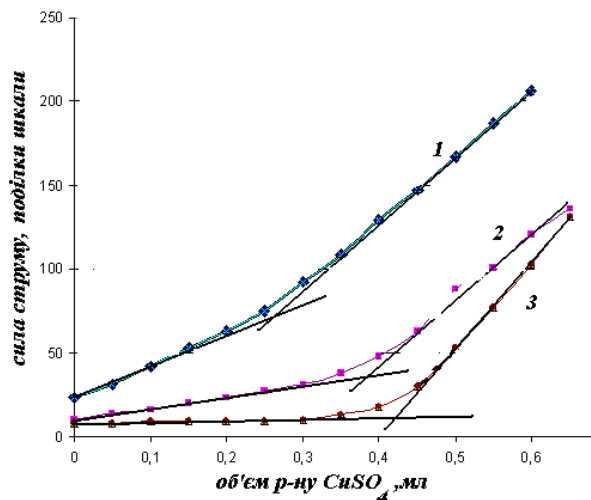


Рис.15. Амперометричне титрування розчину $8 \cdot 10^{-5} \text{ M Fe}^{2+}$ розчином 10^{-2} M CuSO_4 на фоні 4 M розчину KBr при таких значеннях рН: 1 – 3.5; 2 – 4.5; 3 – 5.5

Відомо, що гідроліз солей посилюється з підвищенням температури, тому можна було передбачити, що підвищення температури впливатиме подібно до рН. Крім того, з підвищенням температури швидкість

всіх процесів зростає. Швидше встановлюється стан рівноваги, і стрибок потенціалів на кривій титрування повинен бути чіткішим. Для вивчення впливу температури фоном був 4 М КВг, додавали буферний розчин (рН =4.68), пробу нагрівали до певної температури (20, 40, 50, 60, 70°C), на водяній бані. Після цього вводили розчин сульфату феруму, що містив 224 мкг Fe²⁺ і відразу починали титрувати. Результати титрування підтверджують зроблені припущення (рис. 16 а,б). З підвищенням температури від 20°C до 70°C редокс-потенціал системи Fe³⁺/Fe²⁺ зменшився на 170 мВ, а системи Cu²⁺/Cu⁺ навпаки зріс на 60 мВ. Останнє ймовірно пояснюється кінетичним чинником: зростанням швидкості утворення бромocupратів (I).

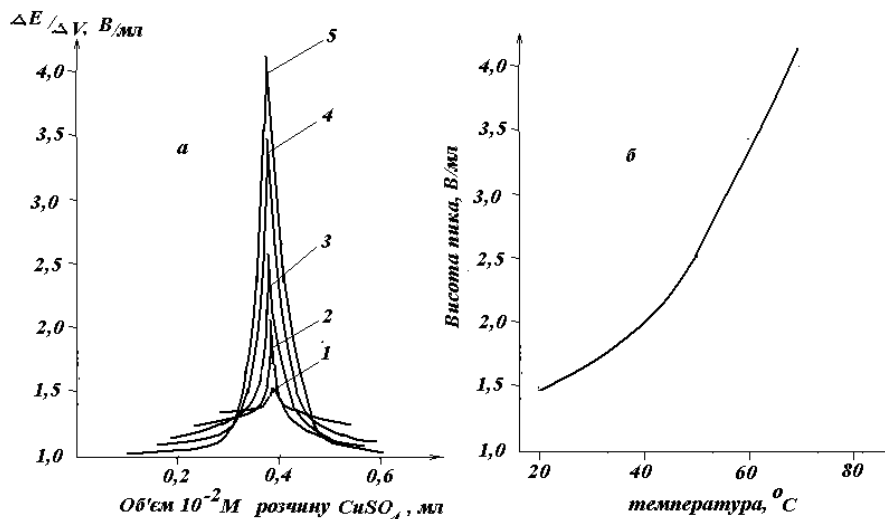


Рис.16. а. Криві потенціометричного титрування 0.224 мг Fe²⁺ розчином CuSO₄ в диференційній формі при різних температурах: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 60; 5 – 70 °С
 б. Залежність висоти піка на диференційній кривій потенціометричного титрування Fe²⁺ від температури розчину

При перевірці впливу сторонніх йонів на результати потенціометричного і амперометричного визначення Fe²⁺ при титруванні розчинами сульфату купруму (II) виявлено, що додавання навіть незначних кількостей молібдат-йонів створює такий самий ефект, що і підвищення рН розчину. В даній роботі наступна серія експериментів присвячена вивченню впливу молібдату амонію на взаємодію між Fe²⁺ і Cu²⁺.

Спочатку нами встановлений вплив додавання молібдату амонію на зміну рН розчину, що титрується. Для цього наважки молібдату амонію переносили в склянки для титрування (50 мл), додавали 20 мл насиченого розчину КВг, 1 мл ацетатного буферного розчину (рН=4.65) і воду до загального об'єму 25 мл, перемішували і вимірювали рН. Результати представлені в таблиці

Таблиця

Залежність рН фону від маси (г) введеного молібдату амонію

Маса	0	0.05	0.10	0.20	0.30	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
рН	4.65	4.68	4.70	4.71	4.74	4.81	4.92	5.06	5.13	5.22

Одержані результати вказують на незначне підвищення рН розчину. Така зміна рН у відсутності молібдату приводить до зміни потенціалу пари Fe³⁺/Fe²⁺ приблизно на 100 мВ (рис. 11). До приготовлених вище описаним способом розчинів було додано по 1 мл 10⁻³ М розчину солі Мора і здійснено потенціометричне титрування, результати якого представлені на рис. 17 а,б. При цьому редокс-потенціал системи Fe³⁺/Fe²⁺ зменшився на 300 мВ (криві титрування в диференційній формі представлені тільки для першого і останнього зразка). У присутності молібдату на кривих амперометричного титрування (рис. 18) полого гілка кривої стає практично паралельною осі абсцис навіть при менших значеннях рН розчину. Приблизно такі ж зміни спостерігаємо при потенціометричному титруванні на гілках кривих до стрибка потенціалів, що свідчить про повне зв'язування йонів Fe³⁺, які утворюються в результаті реакції. Характер залежності висоти піка на диференційних кривих від маси введеного молібдату (рис. 19) показує, що каталітична активність молібдату різко зростає після додавання до розчину більш ніж 1 г цієї солі. В цей момент розчин стає насиченим, що доводиться появою твердої фази. Одержані результати дозволяють зробити висновок, що в даній системі має місце гетерогенний катализ.

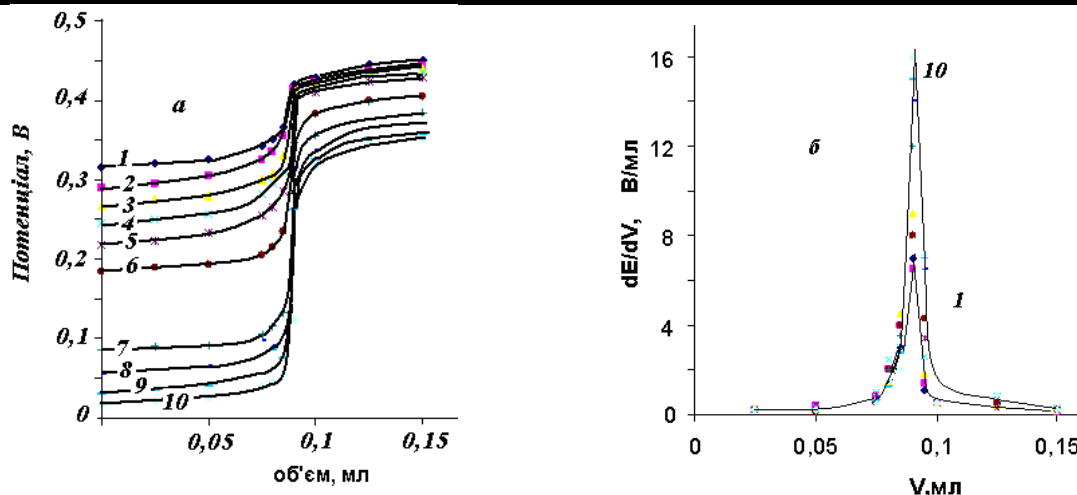


Рис.17. Криві потенціометричного титрування 56 мг Fe^{2+} розчином $CuSO_4$ в звичайній та диференційній формі при різних масах (z) введеного молібдату амонію: 1 – 0; 2 – 0.05; 3 – 0.1; 4 – 0.2; 5 – 0.3; 6 – 1.0; 7 – 2.0; 8 – 3.0; 9 – 4.0; 10 – 5.0

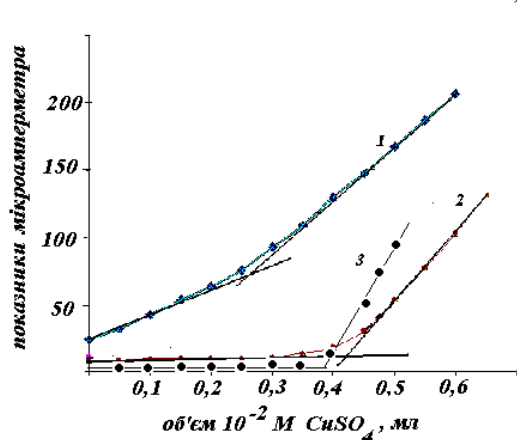


Рис.18. Амперометричне титрування 0.224 мг Fe^{2+} розчином $CuSO_4$ без молібдату амонію (1, 2) і в присутності 2 г молібдату (3) при таких значеннях рН: 3.5 (1, 3); 5.5 (2)

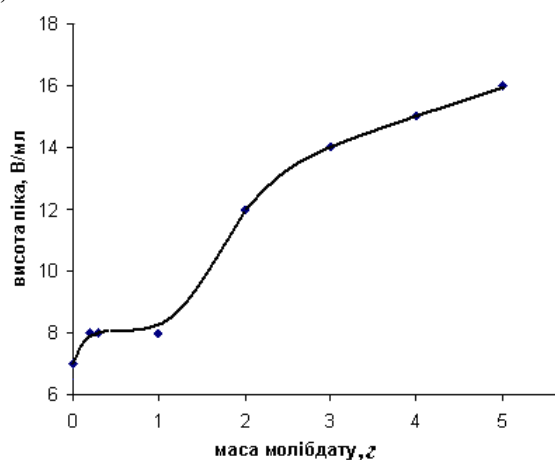
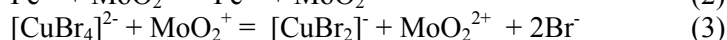
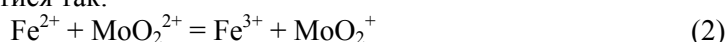


Рис.19. Залежність висоти піка на диференційній кривій потенціометричного титрування Fe^{2+} від маси введеного молібдату амонію

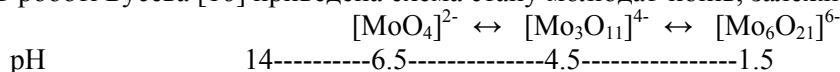
Пояснення цьому явищу можна дати виходячи з деяких теоретичних уявлень про механізм гетерогенного каталізу [13]. По-перше, каталізаторами не можуть бути речовини, що не утворюють поверхневі хімічні сполуки з реагуючими речовинами. Така вимога не виключає здатності молібдату бути каталізатором, тому що він може утворювати малорозчинні сполуки як з Fe^{2+} , так і з Cu^{2+} [14]. По-друге, проміжна хімічна сполука каталізатора з реагуючими речовинами повинна бути менш міцна, ніж кінцеві продукти реакції. В літературі відсутні дані стосовно розчинності сполук молібдату феруму (III) або стійкості комплексних сполук феруму (III) з молібдат-аніонами, але аналіз даних довідників щодо цих характеристик для Fe^{2+} і Fe^{3+} з іншими реагентами дозволяє припустити, що сполуки феруму (III) з молібдатом значно стійкіші. По-третє, для швидкого проходження каталітичних реакцій потрібно, щоб каталізатор зменшував енергію активації реакції. Аналіз окисно-відновних систем, що складаються із сполук молібдену, дозволив вибрати тільки одну з них, яка могла б бути учасником каталітичного процесу за певних умов [15].



Процеси можуть відбуватися так:



В роботі Бусева [16] приведена схема стану молібдат-йонів, залежно від рН:



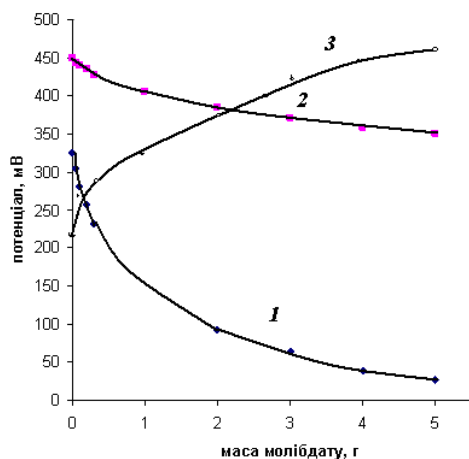


Рис. 20. Залежність реального потенціалу системи Fe^{3+}/Fe^{2+} (1), Cu^{2+}/Cu^{+} (2) і ЕРС реакції (3) від маси введеного молібдату амонію

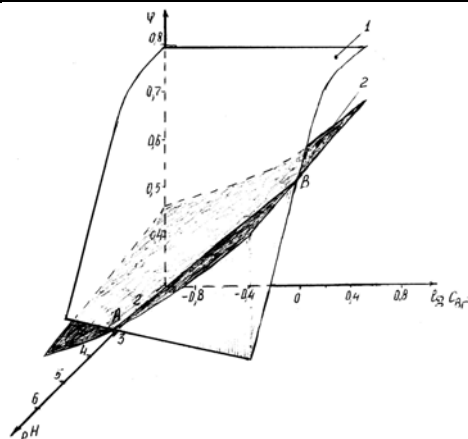


Рис. 21. Зміна потенціалів систем Fe^{3+}/Fe^{2+} (поверхня 1) і Cu^{2+}/Cu^{+} (поверхня 2) залежно від рН і $lg C_{Br^-}$

Ймовірно, що в дослідях, які проведені в даній роботі в розчинах знаходяться в основному йони $[Mo_3O_{11}]^{4-}$ і значні кількості MoO_4^{2-} . В даній серії дослідів вже 0.05 г $(NH_4)_2MoO_4$ повністю не розчиняється, тому що молібдат розчиняли в насиченому розчині KBr , в якому практично всі молекули води зв'язані при утворенні гідратів K^+ і Br^- . При подальшому зростанні маси доданого молібдату зростає кількість твердої фази, а концентрація розчиненого молібдату лишається сталою. Зменшення потенціалу системи Fe^{3+}/Fe^{2+} пояснюється зв'язуванням йонів Fe^{3+} молібдатами і виведенням їх зі сфери реакції. Згасаючий характер кривої 1 (рис. 20) свідчить про практично повне поглинання йонів Fe^{3+} твердою фазою. Адсорбція йонів Fe^{2+} і Cu^{2+} на поверхні твердої фази молібдату зумовлює їх концентрування, тобто концентрація на поверхні стає більшою, ніж в об'ємі розчину. Аналогом закону діючих мас в даному випадку є закон діючих поверхонь [13], тобто на швидкість впливають поверхневі концентрації вихідних речовин.

В створених умовах ($pH=4.8$, $m_{(NH_4)_2MoO_4} = 1g$) потенціали систем Fe^{3+}/Fe^{2+} і Cu^{2+}/Cu^{+} відповідно дорівнюють 0.363 В і 0.684 В, а потенціал системи MoO_2^{2+}/MoO_2^+ є проміжним між реагуючими системами. Це свідчить, що реакції (2) і (3) можуть відбуватися реально. Активними центрами на поверхні каталізатора повинні бути йони MoO_2^{2+} , вбудовані в невеликій кількості в кристалічну ґратку $(NH_4)_2MoO_4$. Отже, каталітичну дію молібдату можна охарактеризувати такими стадіями:

1. Концентрування вихідних речовин на поверхні твердої фази (поглинання йонів Fe^{2+} і Cu^{2+} поверхнею кристалів молібдату).
2. Каталітична реакція між йонами Fe^{2+} і Cu^{2+} за рівняннями (2) і (3).
3. Десорбція йонів Cu^+ в об'єм розчину.
4. Зв'язування Cu^+ в бромocupрат (I).
5. Зв'язування Fe^{3+} молібдат- або гідроксид-аніонами (ці процеси можуть бути конкуруючими).

Введення молібдату амонію змінює потенціали обох окисно-відновних систем, але більш суттєво системи Fe^{3+}/Fe^{2+} , внаслідок чого збільшується ЕРС реакції (рис 20), яка проходить швидше і більш кількісно.

На рис.21 наведені залежності потенціалів обох систем від рН розчину і концентрації бромідів. Потенціал системи Fe^{3+}/Fe^{2+} за нашими даними практично не залежить від концентрації бромідів, в той час як потенціал системи Cu^{2+}/Cu^+ залишається сталим в межах вивчених нами змін рН розчину. Перетин цих двох поверхонь дає лінію, що є геометричним місцем точок, в яких потенціали обох систем однакові.

Координати цих точок дають значення рН розчину і концентрації бромідів при яких змінюється напрямок проходження окисно-відновної реакції.

РЕЗЮМЕ

Потенціометричним методом вивчені умови для кількісного проходження реакції між Fe^{2+} і Cu^{2+} . Оптимальній зміні окисно-відновних потенціалів взаємодіючих систем сприяє введення бромідів, підвищення рН розчину, підвищення температури і використання молібдату як каталізатора. Запропонована методика амперометричного визначення феруму (II) у водних розчинах титрованим розчином $CuSO_4$.

РЕЗЮМЕ

Потенциометрическим методом изучены условия количественного протекания реакции между Fe^{2+} и Cu^{2+} . Оптимальному изменению окислительно-восстановительных потенциалов взаимодействующих систем

способствует введение бромидов, повышение рН растворов, повышение температуры и использование молибдата как катализатора. Предложена методика амперометрического определения железа (II) в водных растворах титрованным раствором CuSO_4 .

SUMMARY

The interaction of Fe^{2+} with Cu^{2+} has been studied. The influence of bromide, pH, temperature and molybdate was investigated. The suitable conditions of realization of this interaction were established. The method of amperometric titration of ferrous on this basis has been proposed.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ахметшин А. Г. Дифференциальное амперометрическое определение меди и висмута диэтилдимеркаптопирироном / А. Г. Ахметшин, Ю. И. Усатенко, А. М. Аришкевич // Комплексообразование, межмолекулярное взаимодействие и соосаждение в некоторых системах. Сборник научных трудов ДГУ. Днепропетровск. – 1970. – С. 130–136.
2. Черноморченко Л. И. Взаимодействие хиноксалин-2,3-дитиола с ионами меди (I, II) / Л. И. Черноморченко, А. Г. Ахметшин, В. Т. Чуйко // Журн. аналит. химии. – 1971. – Т. 26. – С. 691–696.
3. Ларькова В. М. Изучение взаимодействия меди (II, I) с этилксантогенатом калия в присутствии хлоридов / В. М. Ларькова, А. Г. Ахметшин // Деп. ВИНТИ, Иваново. – 1977. – № 1572–77.
4. Ахметшин А. Г. Способ определения меди и цинка при их совместном присутствии / А. Г. Ахметшин, В. М. Ларькова // А.С. 971798 (1982) // Б.И. – 1982. – №41.
5. Демид А. Є. Аналітичне використання електрохімічних властивостей галогенідуватів (I) і (II) та сульфуровмісних органічних реагентів / А. Є. Демид, А. Г. Ахметшин // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. – 2002. – №6. – С. 38–40.
6. Demyd A. Y. Amperometric Analysis of Multicationic Mixtures with Sodium Diethyldithiocarbamate / A. Y. Demyd, A. G. Akhmetshin // Collection articles 8th Analytical Russian – German – Ukrainian Symposiun (ARGUS). – Hamburg, Germany, 2003. – P. 53–65.
7. Демид А. Є. Електротермічне визначення Купруму(II) і Нікелю(II) при їх одночасній присутності в об'єктах аналізу / А. Є. Демид, Д. О. Полевий, А. Г. Ахметшина [та ін.] // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. – 2004. – №8. – С. 41–47.
8. Ахметшин А. Г. Осаждение Кобальту диэтилдитиокарбаматом при амперометрическом титровании у присутності Купруму / А. Г. Ахметшин, А. Є. Демид, А. Г. Ахметшина // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. – 2005. – №9. – С. 29–33.
9. Ахметшин А. Г. Вольтамперометрическое исследование растворов солей меди на фоне галогенидов / Ахметшин А. Г., Ахметшина А. Г. // Тезисы докладов IX Всесоюзного совещания по полярографии, Усть-Каменогорск. – 1987. – С. 7, 8.
10. Кос Н. М. Электротермическое титрование железа (II) медью (II) в присутствии бромидов / Н. М. Кос, А. П. Митлошук, А. Г. Ахметшина [и др.] // Заводская лаборатория. – 1993. – №7. – С. 16–18.
11. Шарло Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло. – М.: Химия, 1965. – С. 66.
12. Лайтинен Г. А. Химический анализ / Г.А. Лайтинен. – М.: Химия, 1966. – С. 323.
13. Стромберг А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 441–487.
14. Краткая химическая энциклопедия, Т.3. / Гл. редактор И. Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1964. – С. 298.
15. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971. – С. 279.
16. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена / А. И. Бусев. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – С. 302.

Поступило до редакції 05.06.2012 р.

А. В. Чусько, А. В. Латаєва, Л. Б. Солодова, О. М. Нікіпелова
ДУ «Український НДІ медичної реабілітації та курортології»
МОЗ України, м. Одеса

УДК 615.327.074:543.422:546.42

ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНЕ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СТРОНЦІЮ В МІНЕРАЛЬНИХ ВОДАХ

Стронцій входить в перелік компонентів, контроль яких необхідний і регламентований згідно ДСТУ 878-93 «Води мінеральні фасовані. Технічні умови». Завдяки низькій межі визначення, точності і експресності аналізу електротермічна атомно-абсорбційна спектроскопія (ЕТААС) знайшла широке застосування при визначенні важких металів в різних об'єктах. Проте в нормативних документах [1, 2] на цей метод стронцій не включений до переліку елементів, що визнаються. Очевидно, причиною є можливість залишкової пам'яті [3] при електротермічному вимірі стронцію. В роботі [4] на основі методики [5] проведено оптимізацію умов ЕТААС-визначення стронцію. При емісійному полум'яно-фотометричному методі вимірювання цього елемента вплив компонентів, що заважають, усувають додаванням до проби хлоридів лантану або кальцію [6, 7] у кількості 0,2-1 мас. %. Представляло інтерес вивчити можливість застосування хлориду лантану при електротермічному визначенні стронцію в мінеральних водах різного хімічного складу.