



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 48856

(13) A

(51) 6 G01N27/42

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДВидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ КУЛОНОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

1

2

(21) 2002010229

(22) 08 01 2002

(24) 15 08 2002

(46) 15 08 2002, Бюл. № 8, 2002 р.

(72) Кричмар Сава Йосипович, Дегтяренко Олександр Вікторович

(73) ХЕРСОНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Спосіб кулонометричного титрування, що включає операцію генерації титранту-окислювача і

реєстрацію залежності сигналу біамперометричної індикації в часі, який відрізняється тим, що генерацію титранту здійснюють на індикаторному аноді, який розташовують на відстані не більше 2 мм від індикаторного катода, причому за кінцеву точку титрування приймають час, за який рівень сигналу досягне початкового значення фоновому струму

Винахід відноситься до області електрохімічних методів аналізу і може бути використаний в біохімії, медицині, санітарії

Відомий аналогічний спосіб (Зозуля А. П. Кулонометрический анализ - М - Л. Химия, 1965 - 104 с.) кулонометричного титрування. Система являє собою 4-х електродну електрохімічну систему 2 електроди з яких служать для продукування (генерації) титранта, 2 інших - для індикації його наявності (виготовлені із благородних металів). Найчастіше всі 4 електроди розташовують у склянці з електролітом, що містить надлишок допоміжної речовини з якої генерується титрант. Якщо титрант окислювач, то його продукують на генераторному аноді, якщо титрант відновлювач - на генераторному катоді. Визначення проводять наступним чином: пробу, що аналізують, наприклад $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, вводять в електроліт (р-н KI), включають генераторний струм і секундомір. В індикаторній цепі спостерігають зміну величини індикаторного струму в часі. Кінець титрування визначається, в приведеному прикладі, по збільшенню індикаторного струму. Недоліком аналога є відносно низька чутливість способу, 10^{-5} моль.

Відомий спосіб (Ефимцев В. П., Кричмар С. Й. Ячейка для кулонометрического титрования с донным индикаторным электродом // Вестник Херсонского государственного технического университета - Херсон, 1998 - № 1(3) - С. 263 - 265 - прототип) кулонометричного титрування. Він здійснюється в комірці, що виконана у вигляді склянки. Дно комірки виготовлене із скловуглецевої пластини і служить одночасно індикаторним електро-

дом. Допоміжний індикаторний електрод і генераторні електроди вмонтовані в діелектричну кришку, що дозволяє нещільно закривати склянку. Робочий розчин перемішується або магнітною мішалкою, або потоком газу, що подається через генераторний катод, виконаний з медичної голки. Недоліком прототипу є низька чутливість (10^{-9} моль).

Задачею винаходу є створення способу кулонометричного титрування, у якому, за рахунок технологічних особливостей, можливо було б підвищити чутливість аналізу.

Для вирішення поставленої задачі у способі, що включає операцію генерації титранту-окислювача і реєстрацію залежності сигналу біамперометричної індикації в часі, генерацію титранта здійснюють на індикаторному аноді, що розташовують на відстані не більше 2 мм від індикаторного катода, причому, за кінцеву точку титрування приймають час, за який рівень сигналу досягне початкового значення фоновому струму.

Ці ознаки, такі як, спільне використання індикаторного анода для індикації і генерації титранту а також розміщення індикаторних електродів на відстані друг від друга не більш 2-х мм, призводять до підвищення чутливості не менше ніж у 10 разів, що встановлено в результаті експериментів (табл. 1). Остання ознака пов'язана з особливостями поведінки кривої титрування індикаторний струм-час (фіг.)

Таким чином, суттєвими ознаками є спільне використання індикаторного анода для індикації і генерації титранта, розміщення індикаторного

(13) A

(11) 48856

(19) UA

анода на відстані, що не перевищує 2мм відносно індикаторного катода, і за кінцеву точку титрування приймається час, за який рівень сигналу досягне початкового значення фоновому струму

На фіг 1 представлена типова крива залежності величини індикаторного струму від часу t . У холостому досліді 1 під час включення спостерігається стрибок потенціалу між індикаторними електродами і поступове повернення сигналу до початкового значення фоновому струму. Час холостого досліді – t_0 . Аналогічна ситуація спостерігається і у присутності тiosульфату натрію, але при введенні останнього до включення спостерігається незначне зменшення сигналу фоновому струму. Час титрування визначають за різницею між часом основного досліді (у присутності тiosульфату) – $t + t_0$ та часом холостого досліді – t_0 .

На фіг 2 представлена схема кулонометричної комірки. Вона являє собою склянку 1, дно якої виконане із скловуглецю 2, індикаторний катод. Електрод, що виконує функцію генераторного й індикаторного анода 3, і генераторний катод 4 вмонтовані в кришку 5 і занурені в робочий розчин 6.

Індикаторні електроди послідовно підключені до високочутливого реєструючого мікроамперметра із шунтами 7 і джерела поляризації 8. Допоміжний генераторний катод 4 і індикаторний анод 3 підключені до джерела генераторного струму 9. Генераторний струм контролюється високочутливим мікроамперметром 10. Робочий розчин 6 перемішується за допомогою вертушки магнітної мішалки 11.

Спосіб здійснюється таким чином. Електролітом 6 заповнюють склянку 2 (фіг 2) приблизно до середини її об'єму. У склянку занурюють електро-

ди 3 і 4. Індикаторний катод 2 підключають до "-" індикаторного ланцюга, генераторний катод 4 - до "-" генераторного ланцюга, а індикаторний анод 3 - до "+" індикаторного і "+" генераторного ланцюга. Включаємо реєструючий мікроамперметр 7 і, змінюючи поляризацію резистором (R_n), встановлюємо рівень фону, що відповідає не менше 3/4 усієї шкали мікроамперметра (поляризація - 0,3 - 0,4В). Встановлюємо величину генераторного струму стабілізатором генераторного струму 9 і мікроамперметром 10 і вводимо титруємий розчин. Одночасно включаємо генераторний струм і реєстрацію сигналу. Титрування закінчується в той момент, коли величина сигналу буде дорівнювати величині фоновому струму (протягом усього періоду титрування сигнал залишається нижче фоновому).

Приклад здійснення

Титрування проводили в комірці ємністю 5мл із зовнішньою розміткою об'єму, дно якої ($d = 25\text{мм}$) виконане із скловуглецю 2 (індикаторний катод). Інші електроди: індикаторний анод 3 - петля з платиновий дроту діаметром 0,5мм і довжиною 30мм, розташована на відстані 1 - 1,5мм від індикаторного катода 2. Генераторний катод 4 - платиновий дріт діаметром 0,5мм і довжиною 10мм.

Електроліт - водний розчин йодиду калію з $c(\text{KI}) = 0,001\text{моль/л}$, підкислений оцтовою кислотою до $\text{pH} = 6$. Титрат - водний розчин тiosульфату натрію концентрацією $1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-11}\text{моль/л}$. Методика титрування описана вище.

На фіг 2 приведена типова крива залежності сигналу від тривалості титрування.

Нижче наводяться дані, отримані при порівнянні прототипу і запропонованого винаходу (табл 1 і 2).

Таблиця 1

Результат порівняння прототипу і запропонованого винаходу

Генераторний струм, мкА	Взято, моль	Знайдено, моль	
		прототип	Запропонований винахід
5	$1 \cdot 10^{-8}$	$0,98 \cdot 10^{-8}$	$0,98 \cdot 10^{-8}$
1	$2 \cdot 10^{-9}$	$1,95 \cdot 10^{-9}$	$1,97 \cdot 10^{-9}$
0,5	$1 \cdot 10^{-9}$	$0,91 \cdot 10^{-9}$	$0,95 \cdot 10^{-9}$
0,05	$1 \cdot 10^{-10}$	не визначається	$0,92 \cdot 10^{-10}$

Таблиця 2

Залежність чутливості способу від відстані між індикаторними електродами

Відстань між електродами, мм	Узято $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль	Знайдено $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль
0,5*	$1 \cdot 10^{-10}$	$0,92 \cdot 10^{-10}$
1*		$0,93 \cdot 10^{-10}$
1,5*		$0,9 \cdot 10^{-10}$
2*		$0,90 \cdot 10^{-10}$
2,5		$0,84 \cdot 10^{-10}$
3		$0,81 \cdot 10^{-10}$

* Область найбільшої чутливості

Як видно з таблиць, результати свідчать на користь запропонованого винаходу. У цьому випадку чутливість запропонованого способу приблизно в 10 разів вище.

Аналітична межа визначення, запропонованого способу складає 10^{-11}моль . Винахід може знайти застосування в аналізі біологічних об'єктів, криміналістиці й інших областях знань.

