



УКРАЇНА

(19) UA (11) 52317 (13) U
(51) МПК (2009)
G01N 27/06

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ КІЛЬКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ АНІОНА ФЕРАТУ

1

(21) u201001302

(22) 08.02.2010

(24) 25.08.2010

(46) 25.08.2010, Бюл.№ 16, 2010 р.

(72) СУПРУНОВИЧ ВІКТОРІЯ ІВАНІВНА, ПАВЛОВА ОЛЬГА ВОЛОДИМИРІВНА, БСЛЯНОВСЬКА ОЛЕНА АНАТОЛІЙВНА, ГОЛОВКО ІГОР ДМИТРОВИЧ, ГОЛОВКО ДМИТРО АРКАДІЙОВИЧ

(73) ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД "УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ"

2

(57) Спосіб кількісного визначення аніона ферату, який включає взаємодію іонів FeO_4^{2-} з $\text{Cr}(\text{OH})_4^{4-}$ в лужному середовищі, який **відрізняється** тим, що в процесі прямого потенціометричного титрування хромітним розчином проби, котра містить сполуки $\text{Fe}(\text{VI})$, фіксують точку еквівалентності за стрибком потенціалу платинового індикаторного мікроелектрода.

Корисна модель відноситься до фізико-хімічних методів аналізу, зокрема, до кількісного визначення аніона ферату FeO_4^{2-} в розчинах, які отримані шляхом анодної транспасивної іонізації залізовмісних електродів у концентрованих розчинах гідроксидів лужних металів, і може бути застосована в електрохімічному виробництві сполук $\text{Fe}(\text{VI})$.

Відомі спектроскопічні способи кількісного визначення ферату (інфрачервона спектроскопія Фур'є, рентгенівська дифракція, спектроскопія індукованою плазмою, Мессбауерівська спектроскопія) [Licht S., Naschitz V., Halperin L., Halperin N., Lin L., Chen J., Ghosh S., Liu B. Analysis of ferrate(VI) compounds and super-iron $\text{Fe}(\text{VI})$ battery cathodes: FTIR, ICP, titrimetric, XRD, UV/VIS, and electrochemical characterization // J. of Power Sources. - 2001. - Vol.101, № 2. - P.167 - 176]. Їх недоліками є застосування дорогого інструментального устаткування, використання котрого обмежено аналізом лише кристалічних фератів.

Відомий спектрофотометричний спосіб визначення концентрації ферату [1. Wood Robert H. The Heat, Free Energy and Entropy of the Ferrate(VI) Ion // J. Amer. Chem. Soc. - 1958. - Vol. 80, № 9. - P. 2038 - 2041. 2. Sharma V. K. Potassium "ferrate(VI)": an environmentally friendly oxidant // Advances in Environmental Research. - 2002. - Vol. 6, № 2. - P. 143 - 156], який ґрунтується на контролі оптичної густини розчину при 505 - 510 нм. Недоліками відомого способу є змінні значення молярного коефіцієнта поглинання FeO_4^{2-} , які сильно залежать від рН розчину та спотворення результатів вимірів

оптичної густини внаслідок розсіювання світла колоїдним залізо(PI) оксидом, що утворюється при розкладі ферату [Yu H., Licht S. Recent advances in synthesis and analysis of $\text{Fe}(\text{VI})$ cathodes: solutions phase and solid-state $\text{Fe}(\text{VI})$ synthesis, coating-stabilized $\text{Fe}(\text{VI})$ synthesis, and $\text{Fe}(\text{VI})$ analytical methodologies // Journal of Solid State Electrochemistry. - 2008. - Vol.12, №12.-P. 1523-1540].

Відомий спосіб спектрофотометричного визначення продукту реакції $\text{Fe}(\text{VI})$ з 2,2'-азинобис(3-етілбензотіазоліна-6-сульфонатом) [Lee Y., Yoon J., Gunten U. Spectrophotometric determination of ferrate ($\text{Fe}(\text{VI})$) in water by ABTS //Water Res. - 2005. - Vol.39, № 10. - P.1946 - 1953]. До його недоліків відноситься визначення лише дуже низьких концентрацій ферату (0,03 - 35 μM), що, очевидно, сильно звужує сферу застосування цієї методики.

Відомий електрохімічний спосіб кількісного визначення ферату, який ґрунтується на реєстрації циклічних вольтамперограм залізного [Venkatadri A.S., Wagner W.F., Bauer H.H. Ferrate(VI) Analysis by Cyclic Voltammetry // Anal. Chem. - 1971. - Vol. 43, № 8. - P.1115-1119] або платинового [Licht S., Naschitz V., Halperin L., Halperin N., Lin L., Chen J., Ghosh S., Liu B. Analysis of ferrate(VI) compounds and super-iron $\text{Fe}(\text{VI})$ battery cathodes: FTIR, ICP, titrimetric, XRD, UV/VIS, and electrochemical characterization // J. of Power Sources. - 2001. - Vol. 101, № 2. - P.167 - 176] електрода в концентрованих розчинах гідроксидів лужних металів, які містять іони FeO_4^{2-} та встановленні максимальної густини струму катодного відновлення FeO_4^{2-} . Не-

(13) U

(11) 52317

(19) UA

доліком даного способу є вплив на результати аналізу виділення кисню при анодній розгортці та можливого утворення оксидів платини, котрі відновлюються при тих же потенціалах, що й сполуки Fe(VI), що призводить до похибок в аналізі.

Відомий арсенитно-броматний спосіб, який базується на окисненні фератом As(III) до As(V) та титруванні отриманого розчину при 70 – 80°C титруванням розчином бромата в присутності індикатора метилового оранжевого [Schreyer J.M., Thompson G.W., Ockerman L.T. Ferrate Oxidimetry. Oxidation of Arsenite with Potassium Ferrate(VI) // Anal. Chem. - 1950. - Vol.22, № 5. - P. 691 - 692]. До недоліків даного способу відносяться застосування при аналізі отруйних солей миш'яку, підвищеної температури та візуальна фіксація точки еквівалентності.

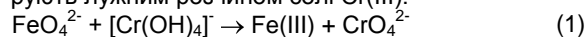
Відомий арсенитно-цератний спосіб, що ґрунтується на окисненні фератом As(III) до As(V) та титруванні отриманого розчину титруванням розчином солі церію(IV) у присутності індикатора о-фенантроліна [Schreyer J.M., Thompson G.W., Ockerman L.T. Ferrate Oxidimetry. Oxidation of Arsenite with Potassium Ferrate(VI) // Anal. Chem. - 1950. - Vol. 22, № 5. - P. 691 - 692]. Недолік даного способу полягає в використанні при аналізі токсичних солей миш'яку та візуальній фіксації кінцевої точки титрування. Цей спосіб малопридатний для фератних розчинів, котрі сильно розклалися, оскільки забарвлені сполуки Fe(III) не дозволяють правильно зафіксувати перехід забарвлення індикатора в кінцевій точці титрування.

Найбільш близьким за технічною сутністю та результатом, що досягається; до корисної моделі; що заявляється; є титриметричний спосіб, (хромітний метод); котрий полягає в наступному: пробу ферату змішують з розчином Cr(III) в лужному середовищі; який взятий у надлишку, далі розчин нейтралізують сумішшю сірчаної і фосфорної кислот і потім титрують біхромат; що утворився; розчином солі Мора в присутності індикатора натрій діфеніламіносальфоната, тобто реалізується метод заміщення з візуальною фіксацією точки еквівалентності по зміні забарвлення індикатора [Schreyer J.M.; Thompson G.W.; Ockerman L.T. Oxidation of Chromium(III) with Potassium Ferrate(VI) // Anal. Chem. - 1950. - Vol.22, № 11. - P.1426 - 1427] (прототип). До недоліків прототипу слід віднести нечітку фіксацію зміни забарвлення редокс-індикатора в точці еквівалентності в розбавлених по біхромату розчинах. Використання великого асортименту реактивів (хром хлорид, натрій гідроксид, сірчана та фосфорна кислоти, сіль Мора, калій біхромат; натрій діфеніламіносальфонат) та застосування великого надлишку деяких речовин (на останньому етапі об'єм розчину; котрий титрують; складає приблизно 270 мл) приводять не лише до дорожчання аналізу, але й до зниження його точності; оскільки наявність домішок відновників або окиснювачів спотворює результати титрування.

В основу корисної моделі поставлено задачу вдосконалення способу кількісного визначення аніона ферату FeO_4^{2-} шляхом спрощення методики аналізу, скорочення його тривалості, поліпшення метрологічних характеристик та підвищення достовірності його результатів.

Поставлена задача вирішується тим, що в відомому способі кількісного визначення аніона ферату, який включає взаємодію іонів FeO_4^{2-} з $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ в лужному середовищі, згідно корисної моделі в процесі прямого потенціометричного титрування хромітним розчином проби, котра містить сполуки Fe(VI), фіксують точку еквівалентності за стрибком потенціалу платинового індикаторного мікроелектрода.

В способі, що заявляється, використовують метод прямого потенціометричного титрування, в ході котрого пробу, яка містить аніони FeO_4^{2-} , титрують лужним розчином солі Cr(III):



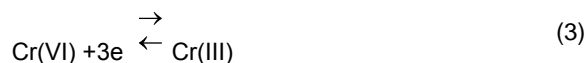
Продуктом цієї реакції в залежності від умов можуть бути або аніони тетрагідроксоферата (III) $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ або залізо (III) гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Безпосередньо перед титруванням готують розчин, який містить іони $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ (титрант), наступним чином. Спочатку готують розчин хром хлориду (~ 0,1 М) розчиненням наважки кристалічного $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) в бідистильованій воді. Для стандартизації вихідного розчину хром хлориду його переводять в хромат шляхом окиснення H_2O_2 в лужному середовищі, а потім встановлюють точну концентрацію в кислому середовищі титриметрично за допомогою титрованого розчину солі Мора. Титрант (хромітний розчин) готують розведенням необхідної аліквоти вихідного розчину хром хлориду в концентрованому розчині NaOH.

Відібрану аліквоту розчину, який містить ферат-іони FeO_4^{2-} , об'ємом 10 - 20 мл (температура 20–25°C) вносять до стакана для титрування, опускають індикаторний платиновий електрод. Комірку сполучають сольовим містком з хлорсрібним електродом порівняння, що знаходиться в насиченому розчині KCl. Розчин ферату при перемішуванні магнітною мішалкою титрують лужним розчином хроміту з точно відомою концентрацією, реєструючи при цьому потенціал індикаторного електрода (платиновий мікроелектрод) відносно хлорсрібного електрода порівняння. В області кінцевої точки титрування спостерігається стрибок потенціалу, що викликається заміною однієї електрохімічної (потенціалвизначальної) реакції



на іншу



Точку еквівалентності визначають графічно по кривій потенціометричного титрування. Концентрацію ферату розраховують по формулі:

$$C_{\text{FeO}_4^{2-}} = \frac{C_{\text{Cr}(\text{OH})_4^-} \cdot V_{\text{Cr}(\text{OH})_4^-}}{V_{\text{FeO}_4^{2-}}} \quad (4)$$

де $C_{\text{FeO}_4^{2-}}$ - молярна концентрація ферата;

$V_{\text{FeO}_4^{2-}}$ - об'єм аліквоти аналізованого лужного розчину, який містить ферат;

$C_{Cr(OH)_4^-}$ - молярна концентрація хроміт-іонів в лужному розчині;

$V_{Cr(OH)_4^-}$ - об'єм лужного хромітного розчину, який витратили на титрування.

Наводимо приклад виконання способу, який заявляється.

Приклад. 10 мл лужного розчину ферата, який отриманий шляхом анодного розчинення сталевих пластин (Ст.3) розміром 2,5 x 4,0 см в 12,5 М NaOH (20 °C) в у електролізері з розділеними анодним і катодним просторами при силі струму 0,06 А протягом 3 год. (зразок № 1), або 5 год. (зразок № 2), або 12 год. (зразок № 3), переносять до електрохімічної комірки з платиновим мікроелектродом (індикаторний електрод), яка сполучена сольовим містком з електродом порівняння - хлорсрібним напівелементом ЭВЛ1-М3.1 в насиченому розчині калій хлориду. Далі в комірку при перемішуванні магнітною мішалкою поступово додають титрант - свіжоприготований розчин хроміту в 12,5 М NaOH, котрий містить $1,74 \cdot 10^{-3}$ М (зразок № 1), $2,02 \cdot 10^{-3}$ М (зразок № 2) або $2,95 \cdot 10^{-3}$ М (зразок № 3) $Cr(OH)_4^-$, реєструючи величину потенціалу платинового мікроелектрода відносно хлорсрібного електрода. В області кінцевої точки титрування реєструється стрибок потенціалу, що викликається заміною однієї електрохімічної (потенціалвизначальної) реакції (2) на іншу (3). Процедурі титрування зразків повторюють п'ять разів. Типові криві потенціометричного титрування зразка № 3 показані на фіг.1. Точку еквівалентності визначають, обробляючи криві потенціометричного титрування (фіг.1а, криві 1-5) диференціальним методом (фіг.1б). Концентрацію ферату обчислюють за формулою (4).

Наводимо приклад виконання способу-прототипу.

Приклад (прототип). Для приготування лужного хромітного розчину до 20 мл насиченого розчину натрій гідроксиду, вільного від агентів, які є відновниками, додають 3 - 5 мл 0,09 М розчину хром(III) хлориду та 5 мл дистильованої води.

Охолоджують до кімнатної температури. Лужний розчин хроміту готують безпосередньо перед кожним аналізом.

Вводять аликвоту 5 мл розчину, котрий містить ферат(VI)-іон (зразок № 1, № 2 або № 3), до колби, яка містить лужний хромітний розчин. Далі додають 150 мл дистильованої води та підкислюють 60 - 70 мл сірчаної кислоти 1 : 5 і 15 мл суміші сірчаної та фосфорної кислот ($2,3 \text{ М H}_2\text{SO}_4$; $4,9 \text{ М H}_3\text{PO}_4$). Відразу титрують в присутності індикатора натрій діфеніламінсульфоната (5-6 крапель) розчином солі заліза (II), концентрацію якого точно встановлюють по стандартному біхроматному розчину безпосередньо перед використанням. Кінцеву точку титрування відмічають за зміною забарвлення розчину від пурпурної до світло-зеленої. По відомій концентрації розчину солі заліза(II) і використаному об'єму обчислюють концентрацію ферата, як показано нижче:

$$C_{FeO_4^{2-}} = \frac{V_{Fe^{2+}} \cdot N_{Fe^{2+}}}{3 \cdot V_{FeO_4^{2-}}}, \quad (5)$$

де $C_{FeO_4^{2-}}$ - молярна концентрація ферату;

$V_{FeO_4^{2-}}$ - об'єм аликвоти аналізованого лужного розчину, котрий містить ферат;

$V_{Fe^{2+}}$ - об'єм розчину солі заліза(II), який витратили на титрування;

$N_{Fe^{2+}}$ - нормальна концентрація розчину солі заліза(II);

3 - коефіцієнт для перерахунку нормальної концентрації в молярну.

В таблиці наведені метрологічні характеристики кількісного визначення ферат-іонів FeO_4^{2-} способом прямого потенціометричного титрування, який заявляється, і титрування за методом заміщення Шреєра (Schreyer J.M.) - Томпсона (Thompson G.W.) - Оккермана (Ockerman L.T.) (прототип).

Таблиця

Метрологічні характеристики визначення іонів FeO_4^{2-} (n = 5; P = 0,95)

Зразок №	Спосіб	Отримано FeO_4^{2-} , $C \pm \delta$, М	S_r	Дисперсія, S^2
1	Прототип	$(8,12 \pm 0,23) \cdot 10^{-4}$	0,029	$3,51 \cdot 10^{-10}$
	Спосіб, який заявляється	$(8,18 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	0,007	$2,10 \cdot 10^{-11}$
2	Прототип	$(1,18 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$	0,012	$1,30 \cdot 10^{-10}$
	Спосіб, який заявляється	$(1,17 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$	0,009	$7,00 \cdot 10^{-11}$
3	Прототип	$(2,45 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$	0,008	$2,20 \cdot 10^{-10}$
	Спосіб, який заявляється	$(2,42 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$	0,005	$1,00 \cdot 10^{-10}$

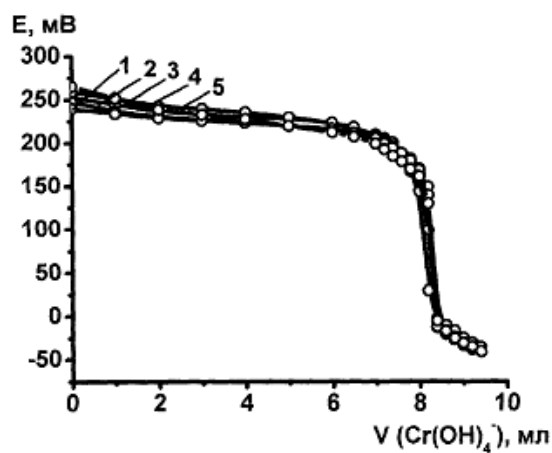
Як виходить з даних, котрі наведені в таблиці, результати кількісного визначення ферата способом прямого потенціометричного титрування, що заявляється, та титрування методом заміщення Шреєра - Томпсона - Оккермана (прототип) є зіставними. І спосіб, який заявляється, і прототип до-

зволяють зареєструвати зростання концентрації зі збільшенням тривалості електролізу. Але при використанні способу прямого потенціометричного титрування, що заявляється, в порівнянні з прототипом менше відносне стандартне відхилення S_r та дисперсія S^2 , отже, вище точність та відтворю-

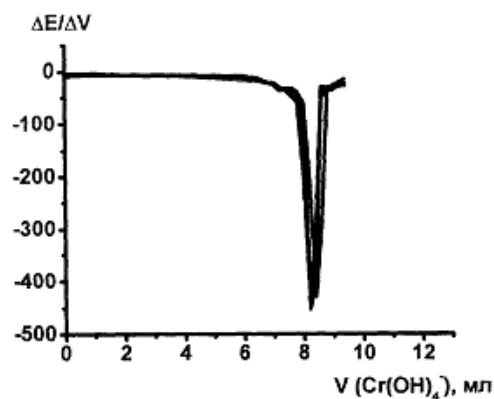
ваність результатів аналізу. В області точки еквівалентності криві потенціометричного титрування одного і того ж зразка практично співпадають (фіг. 1а, криві 1 - 5). При цьому методика прямого потенціометричного титрування, яке заявляється, в порівнянні з прототипом включає менше число операцій та дозволяє експресне визначити конче-

нтрацію аніона ферату в концентрованих розчинах гідроксидів лужних металів.

Спосіб кількісного визначення аніона ферату FeO_4^{2-} в концентрованих розчинах гідроксидів лужних металів, котрий заявляється, може бути використаний у виробництві сполук Fe(VI) електрохімічним методом.



а



б

Фиг. 1