

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

2 (66)

АПРЕЛЬ – ИЮНЬ 2019 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2019

С. С. САТАЕВА

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир хана,
Уральск, Республика Казахстан

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ Тi-ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПЛАСТОВЫХ ВОДАХ

Аннотация. Предложены способы электрохимического модифицирования поверхности электрода из металлического титана (Ti). Немодифицированные и модифицированные Ti-электроды исследованы в растворах электролитов. Определены их электроаналитические характеристики (крутизна электродной функции, рабочий интервал, время отклика, воспроизводимость). Показано, что модифицированные Ti-электроды обладают улучшенными электроаналитическими характеристиками в вариантах прямой потенциометрии и потенциометрического титрования.

Ключевые слова: потенциометрическое титрование, электрохимически модифицированные Ti-электроды, катионы меди, цинка, кадмия.

В условиях растущего антропогенного пресса на окружающую среду происходит постоянное расширение числа загрязнителей, подлежащих контролю их допустимого присутствия в воде, в почве и продуктах питания. Усложнение химического анализа по числу контролируемых показателей и их минимально определяемым содержаниям диктуют необходимость поисков всё более надежных и эффективных средств для эколого-аналитического контроля природных объектов. Особенно резко возросла роль анализа технологических и природных объектов в связи с наращиванием производства углеводородного сырья в Западном Казахстане (месторождения Карачаганак, Тенгизское, строительство нефтеперерабатывающего завода в Атырауской области и др.).

Для решения этих вопросов существенную роль играют электрохимические методы анализа (ЭМА), которые основаны на исследовании процессов, протекающих на поверхности электрода. Среди ЭМА, потенциометрия – один из наиболее доступных, чувствительных и легко автоматизируемых методов химического анализа. Достоинствами потенциометрии являются: простота аппаратного оформления, экспрессность, более низкий предел обнаружения, высокая точность результатов анализа и универсальность по отношению к определяемым объектам. Значительно расширяется область практического применения потенциометрического титрования при использовании неводных растворителей.

Для аналитических целей разработано и изучено огромное количество электродов различных типов и назначений, это направление и в настоящее время интенсивно развивается.

Так, в работе [1] исследована возможность применения ионселективного электрода на основе 1,2-диоксиантрахинона для прямых определений,

основанных на реакции комплексообразования в непрерывном проточном анализе. Методика позволяет определять алюминий в потоке с производительностью до 180 проб/ч при удовлетворительной воспроизводимости и правильности определения ($s_r = 0,0084$).

Не менее интересна работа [2], где изучен барийселективный электрод для потенциометрического определения серы в органических соединениях. Разработана методика определения серы в органических соединениях, содержащих гетероэлементы. Серосодержащие соединения были оттитрованы раствором $Ba(NO_3)_2$ в водно-ацетоновой среде, при этом относительная погрешность определения $<3\%$.

Синтезированы и изучены кадмийселективные электроды на основе ниобатов стронция-кадмия [3]. Определены основные электрохимические характеристики: область линейности, крутизна электродной функции, рабочая область pH и время отклика электродов. Изучена их селективность по отношению к некоторым двухзарядным ионам. Проведено сравнение новых кадмийселективных электродов с ранее изученными электродами на основе ниобатов $Cd_2Nb_2O_7$ и $CdNb_2O_6$. Электрод использован в качестве индикаторного в вариантах потенциометрического титрования.

Одним из перспективных направлений современной аналитической химии является развитие потенциометрических методов анализа с использованием модифицированных химических сенсоров. Разработка модифицированных сенсоров, а также изучение их свойств позволяют внести значительный вклад в практику электрохимического анализа. В результате целенаправленного воздействия на поверхность электродов путем механической, химической, электрохимической обработки удается изменять их электродные свойства и улучшать электроаналитические характеристики. Важным преимуществом модифицирования поверхности является принципиальная возможность на базе одного электрода получить ряд мембран с оптимально подобранными свойствами, чувствительных к различным веществам, для решения конкретных аналитических задач. Модифицирование поверхности электрода приводит к снижению предела обнаружения, повышению селективности определения, упрощению анализа, уменьшению времени отклика.

В настоящей работе исследованы электроаналитические свойства титановых электродов в растворах меди, цинка, кадмия и показана возможность их применения для потенциометрического определения указанных ионов в пластовых водах, что является актуальной и практически важной задачей.

Для изготовления электродов использован металлический титан квалификации «ос.ч.», из которого вырезали диски толщиной 1 мм, диаметром 6 мм. Их помещали в корпус из инертного полимерного материала, в качестве токоотвода использована медная проволока. Непосредственно перед экспериментом поверхность электродов, зачищали оксидом алюминия, нанесенного на мягкую губку, и тщательно промывали дистиллированной водой. Наряду с металлическими титановыми электродами в

качестве индикаторного исследован ранее описанный в литературе платиновый электрод (PtСЭ) [4].

Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод ЭВЛ 1МЗ, заполненный насыщенным раствором хлорида калия. Модифицирование поверхности металлических титановых электродов проводили методом электрохимической обработки в 0,1М растворе Na_2S и в 5%-ном растворе H_2SO_4 , время обработки варьировали. Модифицирование выполняли в режиме $U = 20\text{-}25\text{В}$, $I = 0,05\text{А}$, с использованием выпрямителя ВУП-2М. Потенциометрические измерения проводили с помощью иономера Анион-4100 с точностью 0,02 мВ.

Объектами исследования служили нитраты меди, цинка и кадмия; фоновый электролит – нитрат калия. В качестве титранта использовали комплексон III.

Проведено сравнение электроаналитических характеристик титанового и платинового электродов. Для изучения влияния ионной силы на значения потенциала и крутизну электродной функции были измерены потенциалы фоновых растворов исследуемых солей. Приготовление растворов на фоне 1М нитрата калия позволяет проводить определение при постоянной ионной силе ($I=1$). Кроме того, экспериментально доказано, что потенциал титанового электрода практически не зависит от концентрации выбранного фона. На рисунке 1 представлены электродные функции титанового электрода в растворах солей меди.

Как видно из рисунка 1 (кривая 1), электродная функция титанового электрода в растворах ионов меди линейна в диапазоне концентраций $1,0 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-1}$, при этом наклон к оси рС составляет $39 \pm 1 \text{ мВ/рС}$, что

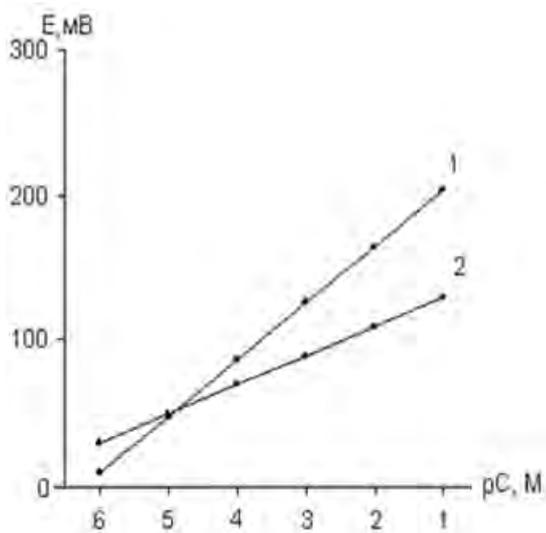


Рисунок 1 – Зависимости потенциала титанового (1) и платинового (2) электродов в растворах нитратов меди (1, 2). Фон – 1М KNO_3

значительно выше, чем для платинового электрода, для которого угловой коэффициент равен 20 ± 2 мВ/рС (рисунок 1, кривая 2). Электродный потенциал достигает стационарного значения в течение 30-40 с, результаты измерений достаточно воспроизводимы (± 2 мВ/рС).

Электродная функция титанового электрода выполняется в $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ М растворах нитрата цинка (рисунок 2, кривая 1); угловой коэффициент равен 25 ± 2 мВ/рС; время отклика составляет 30-40 с (для платинового электрода $\tau = 1-1,5$ мин).

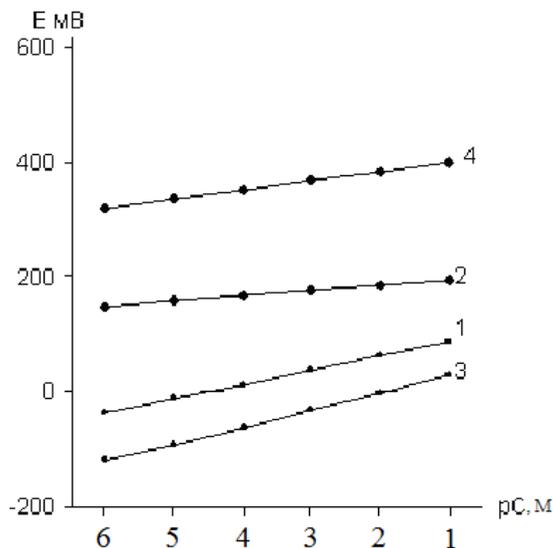


Рисунок 2 – Зависимости потенциала титанового (1, 3) и платинового (2, 4) электродов в растворах нитратов цинка (1, 2) и кадмия (3, 4). Фон – 1М KNO_3

В растворах ионов кадмия для титанового электрода получена электродная функция в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л (рисунок 2, кривая 3), при этом крутизна угла наклона составляет 29 ± 2 мВ/рС, что совпадает с теоретическим значением.

Чувствительность металлического титанового электрода в растворах солей металлов можно объяснить протеканием на поверхности электрода окислительно-восстановительных реакций, приводящих к образованию поверхностного слоя и специфической сорбцией ионов окислителей, т.е. на поверхности электрода, вероятно, происходит восстановление сорбированных ионов до металлического состояния.

Обнаруженный отклик титанового электрода к ионам меди, цинка и кадмия позволил использовать его в качестве индикаторного для потенциометрического титрования указанных ионов раствором комплексона III (ЭДТА). На рисунке 3 представлены кривые потенциометрического титрования растворов солей меди, цинка и кадмия с немодифицированными и модифицированными титановыми электродами.

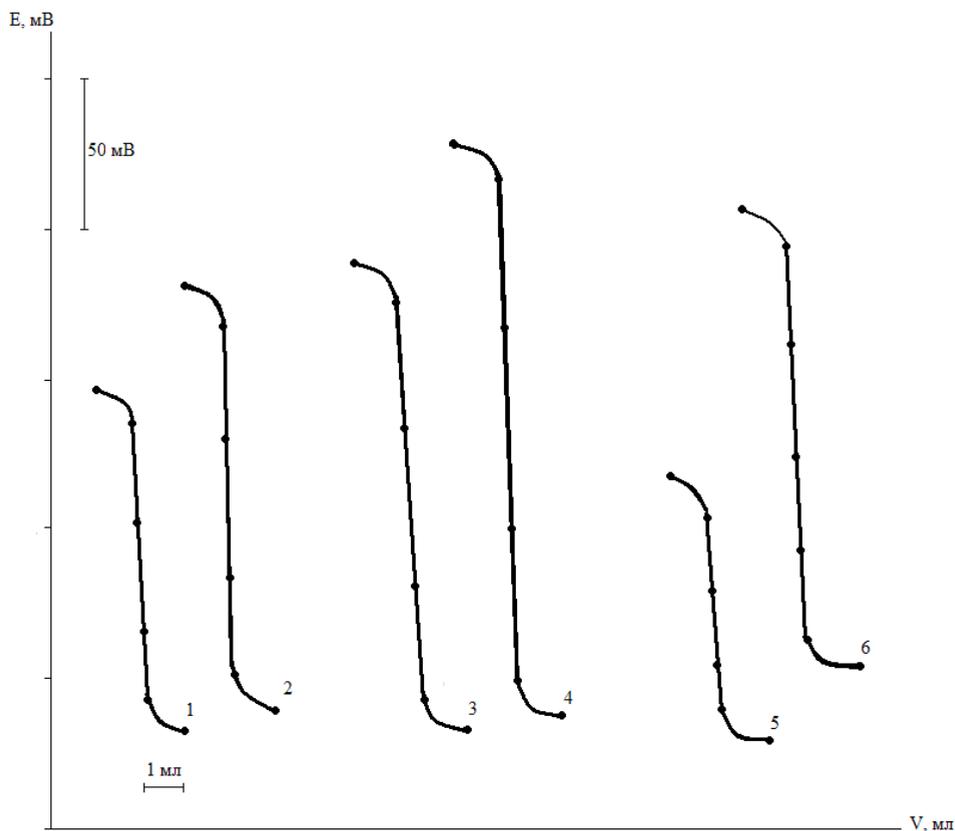


Рисунок 3 – Кривые титрования нитратов: меди (1, 2), цинка (3, 4), кадмия (5, 6) с немодифицированными (1, 3, 5) и с модифицированными (2, 4, 6) титановыми электродами; титрант ЭДТА

Во всех случаях проявляется общая закономерность, заключающаяся в том, что с модифицированным титановым электродом скачок потенциала возрастает (рисунок 3, кривые 2, 4, 6). Время установления стационарного потенциала составляет 8-10 с. В конечной точке титрования (КТТ) равновесный потенциал устанавливается мгновенно.

Результаты прямой потенциометрии и потенциометрического титрования дали возможность применения титановых электродов в качестве индикаторных для определения меди, цинка и кадмия в пластовых водах методом потенциометрического титрования. В таблице в качестве примера представлены результаты потенциометрического определения ионов меди, цинка и кадмия в одной из проб пластовой воды Карачаганакского нефтегазоконденсатного месторождения Западно-Казахстанской области. Контроль правильности потенциометрической методики проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Сравнения результатов двух методов по F-критерию показало отсутствие систематической погрешности.

Результаты определения меди, цинка и кадмия в пластовых водах
Карачаганакского нефтегазоконденсатного месторождения (n = 5; P = 0,95)

Определяемый компонент	Атомно-абсорбционная		Потенциометрическая	
	C ± δ, мг/л	S _r	C±δ, мг/л	S _r
Cu ²⁺	0,13 ± 0,02	0,002	0,12 ± 0,03	0,004
Zn ²⁺	0,12 ± 0,01	0,001	0,10 ± 0,01	0,011
Cd ²⁺	0,21 ± 0,03	0,004	0,19 ± 0,02	0,013

Методика определения. 50 см пробы переносят в фарфоровую чашку, добавляют 1 см³ концентрированной азотной кислоты и упаривают раствор до влажных солей на электроплитке со слабым нагревом, для отделения органической части пробы. Минерализация считается законченной, если остаток осветлился. Если остаток остается темный, кислотную обработку повторяют до его осветления (3-5 раз), затем охлаждают до комнатной температуры, добавляют 1 см³ 1М HNO₃ и 5 мл фонового раствора KNO₃ тщательно перемешивают и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. Доводят объем раствора до метки фоновым раствором. В отдельных аликвотных частях проводят определение Zn²⁺ (рН 4,5), Cd²⁺ (рН 5,0), Cu²⁺ (рН 6,0).

Таким образом, показано принципиальная возможность использования металлического Ti-электрода для потенциометрического определения ионов Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ в модельных растворах и пластовых водах.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Евсевлева Л.Г., Добрынина Н.Н., Корчевин Н.А. Алюминийселективный электрод в непрерывном проточном анализе // Журн. аналит. химии. – 2006. – Т. 61, № 5. – С. 532-535.
- [2] Фадеева В.П., Вершинин В.И., Кузьмина Е.А. Определение серы в органических соединениях с применением барийселективного электрода // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63, № 8. – С. 848-851.
- [3] Юровская Н.Л., Якимов Е.В., Подкорытов А.Л. Кадмийселективные электроды на основе ниобатов стронция-кадмия // Тез. докл. XX Российской молодежной науч. конф., посвящ. 90-летию Уральского государственного университета им. М. А. Горького. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, 2010. – С. 126-127.
- [4] Кимстач В. А. Исследования в области применения твердых металлических электродов для потенциометрического титрования галогенидов: Дис. ... канд. хим. наук. – Ростов-на-Дону, 1970. – 252 с.

REFERENCES

- [1] Evsevlveeva L.G., Dobrynina N.N., Korchevin N.A. Aluminum Selective Electrode in Continuous Flow Analysis // Zh. analyte chemistry. 2006. Vol. 61, N 5. P. 532-535.
- [2] Fadeeva V.P., Vershinin V.I., Kuzmina E.A. Determination of Sulfur in Organic Compounds Using a Bari-selective Electrode // Zh. analyte chemistry. 2008. Vol. 63, N 8. P. 848-851.
- [3] Yurovskaya N.L., Yakimov E.V., Podkorytov A.L. Cadmium selective electrodes based on strontium-cadmium niobates // Tez. dokl. XX Russian youth scientific. Conf., dedicated to the

90th anniversary of the Ural State University. M. Gorky. "Problems of theoretical and experimental chemistry". Ekaterinburg, 2010. P. 126-127.

[4] Kimstach V. A. Research on the application of solid metal electrodes for potentiometric titration of halides: Dis. ... cand. chemical sciences. Rostov-on-Don, 1970. 252 p.

Резюме

C. C. Сатаева

АҒЫН СУЛАРДАҒЫ АУЫР МЕТАЛДАР ИОНДАРЫН АНЫҚТАУДА Ti-ЭЛЕКТРОДЫН ҚОЛДАНУ

Металды титан (Ti) электродтының бетін электрохимиялық түрлендірудің (модифицирлеудің) тәсілдері ұсынылған. Модифицирленбеген және модифицирленген Ti-электродтары электролит ерітінділерінде зерттелген. Олардың электроаналитикалық сипаттамалары анықталған (электрод функциясының тіктігі, жұмыс интервалы, жауап беру уақыты, іске қосылуы). Модифицирленген Ti-электродтар тура потенциометрия және потенциометрлік титрлеу нұсқаларында жақсартылған электроаналитикалық сипаттамаларға ие екені көрсетілген.

Түйін сөздер: потенциометрлік титрлеу, электрохимиялық әдіспен модифицирленген Ti-электродтары, мыс, мырыш, кадмий катиондары.

Summary

S. S. Satayeva

THE USE OF TI-ELECTRODE FOR DETERMINATION OF HEAVY METALS IONS IN PRODUCED WATER

Methods are proposed for electrochemical modification of the surface of an electrode of metallic titanium (Ti). Unmodified and modified Ti-electrodes were studied in electrolyte solutions. Their electroanalytical characteristics were determined (slope of the electrode function, working interval, response time, reproducibility). It has been shown that modified Ti electrodes have improved electroanalytical characteristics in direct potentiometry and potentiometric titration.

Key words: potentiometric titration, electrochemically modified Ti-electrodes, copper, zinc, cadmium cations.