

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.258+546.72

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
 КОНЦЕНТРАЦИИ Fe (II) ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ
 ГЕНЕРИРОВАННЫМ БРОМОМ С БИАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЙ
 ИНДИКАЦИЕЙ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ТОЧКИ

Р. А. КРОПИВНИЦКАЯ

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 18 X 1968

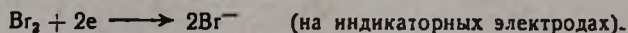
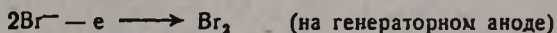
Разработана методика кулонометрического анализа железа (II) в количестве 10^{-3} мэкв и выше. Электролитически генерируемый бром является окислителем и переводит двухвалентное железо в трехвалентное. Конечная точка титрования определяется биамперометрически. Погрешность метода при анализе от 0,5 до 1,1 мг Fe^{++} составляет 1,153%.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 4.

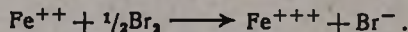
Кулонометрическое определение концентрации ионов железа (II) электролитически генерированным бромом имеет ряд преимуществ перед известными методами определения концентрации железа в различных средах [1].

Существенным преимуществом его является возможность выполнения анализа без применения трудностандартизируемых титрованных растворов и без предварительной калибровки приборов, значительно ускоренное проведение анализа, не требующего предварительного отделения ионов железа от анализируемой среды, и определение ионов Fe (II) в присутствии ионов Fe (III). Процесс длится 3—5 минут.

Принципиальная возможность применения кулонометрического метода определения закисного железа электрогенерированным бромом основана на реакциях:



Сопоставление редокс-потенциалов для системы Fe (III)/Fe (II) ($E_0 = +0,77$ в) и системы $Br_2/2Br^-$ ($E_0 = +1,07$) дает возможность предполагать, что реакция железа (II) с бромом проходит количественно, в соответствии со стехиометрией:



Для выяснения оптимальных условий определения двухвалентного железа настоящая работа проводилась на основе раствора соли Мора, содержащего 0,224 мг Fe^{++} -иона в 1 мл.

Предлагаемый нами метод предназначен для определения концентрации ионов железа в количестве от 10^{-3} мэкв и выше. На основе данного метода нами были проведены определения концентрации ионов железа в 15%-ном растворе поливинилового спирта, в насыщенном растворе алюмоаммиачных квасцов и в воде промышленных стоков производства фурфурола.

Если в анализируемом растворе предполагается наличие двух- и трехвалентного железа, такую пробу перед кулонометрическим определением пропускают через редуктор Джонса [2] для восстановления трехвалентного железа в двухвалентное. Другие известные методы восстановления неприемлемы, так как, применяя их, мы вводим вещества, реагирующие с бромом.

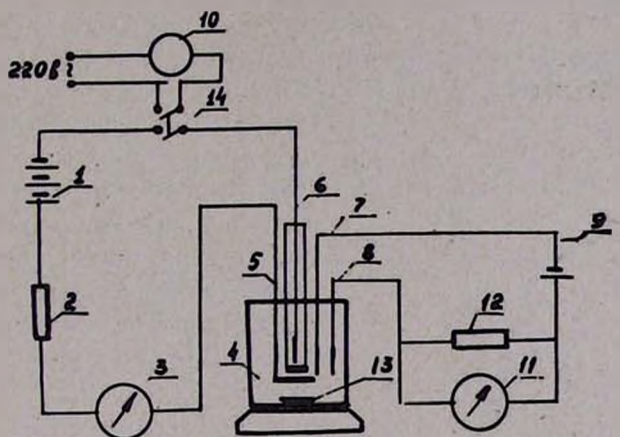


Рис. 1.

Кулонометрическая установка состоит из электролитической ячейки, генераторной и индикаторной цепи (рис. 1). Генераторная цепь состоит из источника постоянного тока 1 — три батареи БАС-80, сопротивления 2 — 20 000 ом, амперметра М 358 3, тумблера 14 и электросекундомера 10. Индикаторная цепь состоит из источника тока 9 — элемента 3-С-Л-30, потенциометра 11 — ЛПУ-01, сопротивления 12 — 100 ком. Электролитической ячейкой 4 служит стакан емкостью 150 мл, снабженный крышкой из винилпласта с пятью отверстиями для катодной камеры 6 и генераторного анода 5, двух индикаторных электродов 7, 8 и отверстия для внесения пробы, на время анализа закрываемого пробкой. Перемешивание производится при помощи магнитной мешалки. Генераторный катод 6 представляет собой спираль из платиновой проволоки диаметром 0,5 мм и длиной 2 см; генераторным анодом служит плоская спираль из платиновой проволоки диаметром 0,5 мм и длиной 10 см. Катод помещен в катодную камеру, представляющую собой стеклянную трубку с дном из пористого стекла № 4. Анод расположен непосредственно у пористого дна ка-

тодной камеры. Индикаторными электродами служат две платиновые пластинки размером в 1 см^2 .

Сила тока во время генерации брома равнялась 10 ма . На индикаторные электроды подавалось напряжение $0,5\text{--}0,6 \text{ в}$.

Фоном для индикации железа, а также источником генерируемого брома является электролит состава: $0,1 \text{ н KBr}$ в $0,2 \text{ н NaOH}$ и $1,0 \text{ н CH}_3\text{COOH}$.

В качестве католита применен этот же состав. С целью получения стабильных результатов при проведении анализа каждой пробы в электролит вводится в качестве катализатора $1 \text{ мл } 0,01 \text{ н}$ раствора CuSO_4 [3].

Ход анализа

В электролитическую ячейку заливают 50 мл электролита, состоящего из $0,1 \text{ н KBr}$, $0,2 \text{ н NaOH}$ и $1,0 \text{ н CH}_3\text{COOH}$. Затем вводят $1 \text{ мл } 0,01 \text{ н}$ р-ра CuSO_4 и анализируемую пробу. Включают электромагнитную мешалку и после тщательного перемешивания включают генераторную цепь, фиксируя изменение напряжения на индикаторной цепи от времени генерации брома. Форма кривой показана на рисунке 2.

Содержание железа в анализируемой пробе рассчитывается по формуле:

Рис. 2. АВ — избыток генерируемого брома; Э. Т. — эквивалентная точка.

$$P = \frac{0,01036 \cdot J \cdot \tau \cdot M}{V}$$

где P — количество определяемого вещества, мг ; $0,01036$ — постоянная величина, равная мг-экв определяемого вещества, отвечающего одному кулону; J — сила тока, а ; τ — время, сек ; M — молекулярный вес определяемого вещества, мг ; V — объем пробы, мл .

Приведенные данные дают возможность определять концентрацию двухвалентного железа кулонометрическим методом при постоянном токе электролитически генерированным бромом, биамперометрической индикацией эквивалентной точки титрования.

Погрешность метода, вычисленная методом математической статистики [4], составляет $1,153\%$ при величине пробы от $0,4$ до $1,2 \text{ мг}$ (см. табл.). Наилучшие результаты были получены при величине Fe^{++} — 1 мг , силе генераторного тока 10 ма и электролите $0,1 \text{ н KBr}$ в $0,2 \text{ н NaOH}$ и $1,0 \text{ н CH}_3\text{COOH}$.

Таблица

Результаты определения концентрации двухвалентного железа в растворе соли Мора кулонометрическим методом

Fe ⁺⁺ , мг		сек	°/о	°/о средн.	Границы достоверности при $\alpha=0,95$
взято	найденно				
0,448	0,453	78	101,1	101,54	101,54 $\pm$ 2,28
0,448	0,453	78	101,1		
0,448	0,458	79	102,2		
0,448	0,453	78	101,1		
0,448	0,458	79	102,2		
$\bar{X} = 0,455$		78,4			
0,672	0,667	116	99,26	99,79	99,79 $\pm$ 0,68
0,672	0,673	117	100,15		
0,672	0,673	117	100,15		
0,672	0,673	117	100,15		
0,672	0,667	116	99,26		
$\bar{X} = 0,671$		116			
1,120	1,119	193	99,91	99,73	99,73 $\pm$ 0,48
1,120	1,114	192	99,46		
1,120	1,119	193	99,91		
1,120	1,119	193	99,91		
1,120	1,114	192	99,46		
$\bar{X} = 1,117$		192,6			

ԷԼԵԿՏՐԱԼԻՏԻԿԱՌԵՆ ԴԵՆԵՐԱՅՎԱԾ ԲՐՈՄՈՎ Fe(II) ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ
ՈՐՈՇՄԱՆ ԿՈՒՆԱԶԱՓԱԿԱՆ ՄԵԹՈԴ ՉԱՄԱՐԺԵԲ ԿԵՏԻ
ԲԻԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Բ. Ա. ԿՐՈՊՎԻԽԻՑԿԱՅԱ

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Վ

Մշակված է 10^{-3} և ավելի միլիհամարժեք քանակություների համար
կուլոնամետրիկ անալիզի մեթոդիկա, էլեկտրալիտիկոնն գեներացվող
բրոմը հանդիսանում է օքսիդիչ և երկվալենտ երկաթը դարձնում է եռվա-
լենտ: Տիտրման վերջնակետը որոշվում է բիամպերամետրիկ եղանակով:
0,5-ից մինչև 1,1 մգ Fe⁺⁺-ի անալիզի ժամանակ մեթոդի սխալը կազմում
է 1,153%:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. T. Takahashi, H. Sakurai, Talanta, 5, 205 (1960).
2. Г. Шарло, Методы аналитической химии, Изд. „Химия“, Москва—Ленинград, 1966, стр. 195.
3. P. S. Farrington, W. P. Schaefer, Anal. Chem., 33, 1318 (1961).
4. В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе веществ, Изд. физ-мат. литературы, Москва, 1960.