

МЕРКУРОРЕДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА,
 ЖЕЛЕЗА И МЕДИ «БИАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ» МЕТОДОМ.

Г. Н. ШАПОШНИКОВА, В. М. ТАРАЯН и Г. С. АЧАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 X 1976

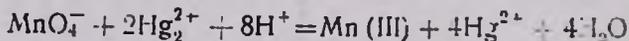
Разработано меркуроредуктометрическое определение марганца (VII), железа (III) и меди (II) «биамперометрическим» методом. Метод позволяет расширить оптимальный интервал концентрации и повысить чувствительность определения до 10^{-6} — 10^{-7} М. Возможно совместное определение марганца, железа и меди в присутствии железа. Разработанная методика применена к анализу продуктов промышленного производства.

Рис. 4, табл. 6, библиографические ссылки 2.

Ранее были разработаны амперометрические варианты меркуроредуктометрического определения марганца, железа и меди [1, 2].

В ряде случаев «биамперометрический» метод титрования (т. е. с применением двух поляризованных электродов) позволяет обеспечить более оптимальные условия для определения малых количеств вещества, а именно, расширяется оптимальный интервал концентрации и несколько повышается чувствительность определения. Данное исследование посвящено исследованию возможностей и особенностей «биамперометрического» определения марганца (VII), железа (III) и меди (II) меркуросолями.

а) *Меркуроредуктометрическое определение марганца.* Определение основано на реакции



Титрование перманганат-иона меркуросолями проводили при разных концентрациях серной кислоты (0,1—5,0н). Изучение смешанной катодно-анодной волны меркуроиона показывает, что для одновременного протекания катодного и анодного процессов, необходимых для возникновения тока в цепи, достаточно небольшое напряжение в пределах 0,1 в. Вплоть до достижения конечной точки сдвига тока близка к нулю, поскольку в растворе нет ионов, обеспечивающих одновременно катодный и анодный процессы (рис. 1).

После эквивалентной точки избыточное количество меркуроиона приводит к увеличению силы тока. Перегиб на кривой титрования достаточно четкой. Возможно титрование $1,44 \cdot 10^{-3} - 5,76 \cdot 10^{-7}$ М растворов Мп(VII), что заметно расширяет оптимальный интервал определяемой концентрации марганца по сравнению с титрованием по току его восстановления или же по току окисления реагента [1].

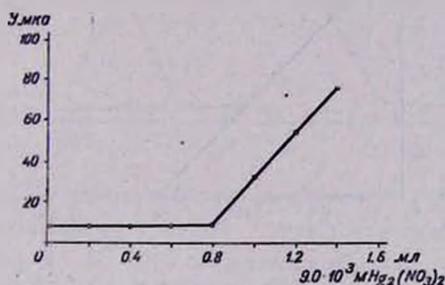


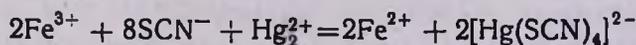
Рис. 1. Кривая «биамперометрического» титрования $1,44 \cdot 10^{-4}$ М раствора перманганата меркуронитратом ($E=0,1$ в).

Таблица 1

Результаты меркуроредуктометрического определения марганца «биамперометрическим» методом ($n=5, \alpha=0,95$)

| Взято Мп, мг | Найдено Мп, мг \bar{X} | $S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ | Доверительный интервал $\bar{X} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$ | Кoeffициент вариации $w = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100$ |
|-----------------|--------------------------------|---|---|--|
| 0,4950 | 0,4936 | $1,118 \cdot 10^{-3}$ | $0,4936 \pm 1,47 \cdot 10^{-3}$ | 0,24 |
| 0,3960 | 0,3949 | $1,044 \cdot 10^{-3}$ | $0,3949 \pm 1,30 \cdot 10^{-3}$ | 0,26 |
| 0,1980 | 0,1969 | $1,044 \cdot 10^{-3}$ | $0,1969 \pm 1,30 \cdot 10^{-3}$ | 0,53 |
| 0,0990 | 0,0984 | $5,47 \cdot 10^{-4}$ | $0,0984 \pm 6,80 \cdot 10^{-4}$ | 0,55 |
| 0,00495 | 0,00494 | $4,36 \cdot 10^{-5}$ | $0,00494 \pm 5,41 \cdot 10^{-5}$ | 0,87 |
| 0,00198 | 0,00197 | $5,47 \cdot 10^{-6}$ | $0,00197 \pm 6,80 \cdot 10^{-6}$ | 0,27 |
| 0,00049 | 0,00048 | $8,21 \cdot 10^{-6}$ | $0,00048 \pm 1,02 \cdot 10^{-5}$ | 1,68 |
| 0,00019 | 0,00019 | | | |

б) Меркуроредуктометрическое определение железа (III). В основу определения была положена реакция



Титрование железа с двумя поляризованными платиновыми электродами проводили при наложении на электроды напряжения 0,1 в. При «биамперометрическом» титровании более концентрированных растворов железа на кривой титрования появляется «горб». Возможно

титрование $3,9 \cdot 10^{-3}$ — $3,9 \cdot 10^{-6}$ М растворов железа (III), т. е. оптимальный интервал концентрации по сравнению с титрованием по току восстановления железа (III) расширяется [2].

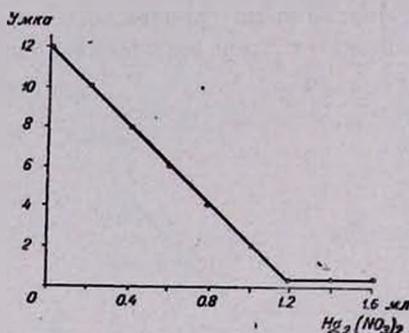


Рис. 2. Кривая „биамперометрического“ титрования $4,8 \cdot 10^{-5}$ М железа (III) меркуронитратом при напряжении 0,1 в ($[SCN^-] = 1,6 \cdot 10^{-2}$ М, $M_{Hg_2(NO_3)_2} = 4,66 \cdot 10^{-4}$).

Таблица 2

Результаты меркуроредуктометрического определения железа (III) „биамперометрическим“ методом ($n=5$, $\alpha=0,95$)

| Взято Fe (III), мг | Найдено Fe (III), мг \bar{X} | $S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ | Доверительный интервал $\bar{X} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$ | Кoeffициент вариации $w = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100$ |
|--------------------|-----------------------------------|---|---|---|
| 5,20800 | 5,17670 | $2,857 \cdot 10^{-2}$ | $5,17670 \pm 3,54 \cdot 10^{-2}$ | 0,55 |
| 2,08320 | 2,05824 | $2,278 \cdot 10^{-2}$ | $2,05824 \pm 2,83 \cdot 10^{-2}$ | 1,10 |
| 1,04160 | 1,03740 | $5,177 \cdot 10^{-3}$ | $1,03740 \pm 6,43 \cdot 10^{-3}$ | 0,49 |
| 0,62496 | 0,62371 | $1,136 \cdot 10^{-3}$ | $0,62371 \pm 1,41 \cdot 10^{-3}$ | 0,18 |
| 0,41664 | 0,41537 | $1,136 \cdot 10^{-3}$ | $0,41537 \pm 1,41 \cdot 10^{-3}$ | 0,26 |
| 0,20832 | 0,20790 | $5,696 \cdot 10^{-4}$ | $0,20790 \pm 7,00 \cdot 10^{-4}$ | 0,27 |
| 0,05210 | 0,05177 | $4,400 \cdot 10^{-4}$ | $0,05177 \pm 5,50 \cdot 10^{-4}$ | 0,84 |
| 0,03125 | 0,03106 | $2,175 \cdot 10^{-4}$ | $0,03106 \pm 2,70 \cdot 10^{-4}$ | 0,70 |
| 0,00521 | 0,00519 | $1,880 \cdot 10^{-5}$ | $0,00519 \pm 2,33 \cdot 10^{-5}$ | 0,36 |

Разработан метод совместного определения марганца (VII) и железа (III) меркуронитратом «биамперометрическим» титрованием на искусственных смесях, содержащих марганец (VII) и железо (III). Сначала титровали марганец (VII), затем к раствору добавляли роданид и оттитровывали железо (III). Соответственно этому на кривой титрования (рис. 3) отмечаются две эквивалентные точки: первая для марганца, а вторая для железа.

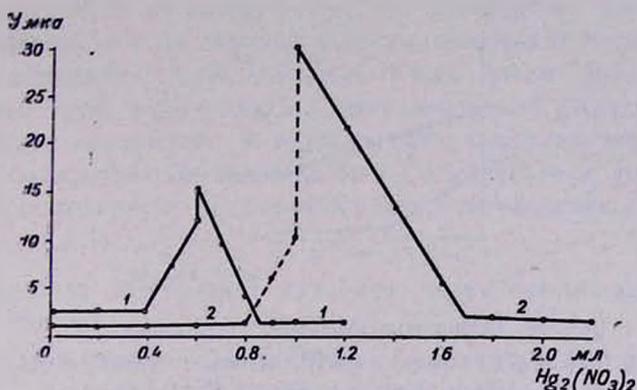


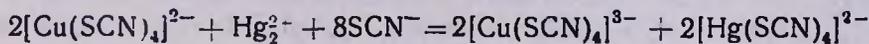
Рис. 3. Кривые «амперометрического» совместного титрования марганца (VII) и железа(III) меркуронитратом: 1— $3,4 \cdot 10^{-5}$ М раствора перманганата и $1,5 \cdot 10^{-4}$ М раствора железа (III); 2— $6,8 \cdot 10^{-5}$ М раствора перманганата и $3,04 \cdot 10^{-4}$ М раствора железа (III) ($M_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2} = 4,25 \cdot 10^{-3}$).

Таблица 3

Результаты меркуроредуктометрического определения марганца(VII) и железа(III) в искусственных смесях «амперометрическим» методом

| Взято Мп, мг | Найдено Мп, мг \bar{X} | Относит. ошибка, % | Взято Fe, мг | Найдено Fe, мг \bar{X} | Относит. ошибка, % |
|-----------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------------|
| 0,18650 | 0,18464 | -1,00 | 0,4244 | 0,4223 | -0,50 |
| 0,18650 | 0,18464 | -1,00 | 0,2122 | 0,2101 | -1,00 |
| 0,09328 | 0,09245 | -1,00 | 1,0610 | 1,0589 | -0,20 |
| 0,09328 | 0,09245 | -1,00 | 0,2122 | 0,2111 | -0,50 |
| 0,04600 | 0,04472 | -2,77 | 0,2122 | 0,2111 | -0,50 |
| 0,04664 | 0,04655 | -0,20 | 0,01061 | 0,01051 | -1,00 |
| 0,01865 | 0,01854 | -0,49 | 0,02122 | 0,02111 | -0,50 |
| 0,009328 | 0,009235 | -1,00 | 0,1061 | 0,1040 | -2,00 |

г) Меркуроредуктометрическое определение меди. Реакцию, протекающую между медью (II) и меркуроионами, можно выразить уравнением



Титрование меди проводили при напряжении на электродах 0,1 в. Возможно титрование $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ М растворов меди, т. е. подобно «амперометрическому» титрованию марганца (VII) и железа (III), в случае с медью также наблюдается увеличение интервала оптимальных концентраций по сравнению с амперометрическим титрованием по току восстановления меди [2].

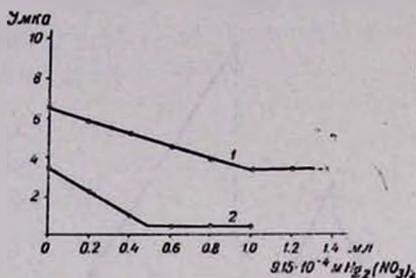


Рис. 4. Кривые «биамперометрического» титрования $3,66 \cdot 10^{-5}$ М (1) и $1,83 \cdot 10^{-5}$ М (2) раствора меди (II) меркуронитратом в присутствии $0,08$ н раствора роданида ($E=0,1$ в).

Таблица 4

Результаты меркуроредуктометрического определения меди (II) «биамперометрическим методом» ($n=5$, $\alpha=0,95$)

| Взято Cu, мг | Найдено Cu, мг \bar{X} | $S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ | Доверительный интервал $\bar{X} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$ | Коэффициент вариации $w = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100$ |
|-----------------|--------------------------------|---|---|--|
| 5,8560 | 5,8215 | $3,15 \cdot 10^{-2}$ | $5,8215 \pm 3,91 \cdot 10^{-2}$ | 0,54 |
| 2,9250 | 0,9133 | $1,14 \cdot 10^{-2}$ | $2,9133 \pm 1,41 \cdot 10^{-2}$ | 0,39 |
| 0,2342 | 0,2335 | $0,64 \cdot 10^{-3}$ | $0,2335 \pm 7,90 \cdot 10^{-4}$ | 0,27 |
| 0,1171 | 0,1168 | $2,82 \cdot 10^{-4}$ | $0,1168 \pm 3,50 \cdot 10^{-4}$ | 0,24 |
| 0,05856 | 0,05833 | $1,02 \cdot 10^{-4}$ | $0,05833 \pm 1,26 \cdot 10^{-4}$ | 0,18 |
| 0,02928 | 0,02916 | $1,66 \cdot 10^{-4}$ | $0,02916 \pm 2,06 \cdot 10^{-4}$ | 0,57 |
| 0,00585 | 0,00583 | $3,2 \cdot 10^{-5}$ | $0,00583 \pm 3,90 \cdot 10^{-5}$ | 0,55 |

«Биамперометрические» варианты определения марганца, железа и меди меркуросолями были применены к их определению в продуктах промышленного производства.

1. Определение марганца в цементах.

Ход анализа. 0, 5 г цемента смачивали 10 мл воды в фарфоровой чашке, прибавляли при помешивании 10 мл соляной кислоты, выпаривали содержимое чашки с 5—6 мл конц. соляной кислоты, покрывали чашку часовым стеклом и оставляли стоять в течение 5 мин. Затем добавляли 15—20 мл горячей воды и фильтровали через плотный беззольный фильтр. Солянокислый раствор не пригоден для дальнейшего окисления марганца, поэтому выпариванием с серной кислотой его переводили в сернокислый. Затем марганец окисляли персульфатом до марганца (VII), доводили объем до 50 мл и титровали аликвоту меркуронитратом при оптимальных условиях [1] (табл. 5).

2. Определение железа в клинкере.

Ход анализа. Навеску клинкера смачивали 10 мл воды в фарфоровой чашке, прибавляли при помешивании 10 мл соляной кислоты

и выпаривали досуха на водяной бане. По охлаждении смачивали содержимое чашки 5—7 мл соляной кислоты, покрывали чашку часовым стеклом и оставляли стоять в течение 5 мин. Затем добавляли 15—20 мл горячей воды и фильтровали через неплотный фильтр. Солянокислый раствор переводили в сернокислый выпариванием с серной кислотой. Объем доводили водой до 50 мл и аликвотную часть титровали меркуронитратом в оптимальных для определения железа условиях [2] (табл. 5).

3. Совместное определение марганца и железа в магнезитовом кирпиче.

Ход анализа. Навеску магнезитового кирпича растворяли в серной кислоте (1:1). Марганец (II) окисляли до марганца (VII) персульфатом аммония, доводили раствор до определенного объема (50 мл) и аликвотную часть титровали меркуронитратом. Сперва титровали марганец, затем добавляли раствор роданида и титровали железо (III) (табл. 5).

Таблица 5

Результаты определения марганца и их смеси в цементе, клинкере и магнезитовом кирпиче

| Наименование пробы | | Определено | | Найдено биметрическим методом ($n=5$) |
|---------------------|--------------------------------|---------------------|-------------|---|
| | | фотометрич. методом | по паспорту | |
| Цемент черный № 1 | Mn | 0,88 | — | 0,87 |
| Цемент черный № 2 | Mn | 1,30 | — | 1,28 |
| Клинкер желтый № 1 | Fe ₂ O ₃ | 0,413 | — | 0,408 |
| Клинкер желтый № 2 | Fe ₂ O ₃ | 0,750 | — | 0,720 |
| Пыль клинкерная № 1 | Fe ₂ O ₃ | 1,850 | — | 1,850 |
| Магнезитовый кирпич | Fe ₂ O ₃ | | 2,71 | 2,69 |
| № 82 (С. о.) | MnO | | 0,057 | 0,055 |

4. Меркуроредуктометрическое определение меди.

Ход анализа. Навеску стандартного образца или руды разлагали царской водкой или азотной кислотой и денитрировали серной кислотой. Железо (III) маскировали добавлением фторида. Раствор доводили до определенного объема и аликвотную часть титровали в оптимальных условиях меркуронитратом [2] (табл. 6).

Таблица 6

Результаты определения меди меркуронитратом в стандартных образцах ($n=4$)

| Наименование пробы | Содержание Cu по пас- порту, % | Найдено Cu, % | Относительная ошибка, % |
|---|--------------------------------------|------------------|----------------------------|
| Стандартный образец КММХ-1 хвостов Cu—Mo руды | 0,0850 | 0,0846 | -0,47 |
| Стандартный образец КММХ-2 хвостов Cu—Mo руды | 0,0580 | 0,0566 | -2,41 |
| Стандартный образец КМИР-1 хвостов Cu—Mo руды | 0,510 | 0,520 | +1,96 |

ՄԱՆԳԱՆԻ, ԵՐԿԱԹԻ ԵՎ ՊՂՆՁԻ ՄԵՐԿՈՆԻՏՐԱՏԻՆԻՏԻՆԻՏԻՆՈՒՄԵՏՐԻԿ
ՈՐՈՇՈՒՄ «ԲԻԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ» ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ, Վ. Մ. ԲԱՌԱՅԱՆ և Դ. ՀԱՃԱՐՅԱՆ

Մշակված է մանգանի (VII), երկաթի (III) և պղնձի (II) մերկուրոնո-
դուկտոմետրիկ որոշում «բիամպերաչիական» եղանակով: Եղանակը թույլ է
տալիս ընդարձակելու կոնցենտրացիայի օպտիմալ մարզը և բարձրացնելու
որոշման զգայունությունը մինչև 10^{-6} — 10^{-7} Մ: Հնարավոր է երկաթի և ման-
գանի համատեղ որոշում, ինչպես նաև պղնձի որոշում երկաթի ներկայու-
թյամբ: Մշակված եղանակը կիրառված է արդյունաբերական պրոդուկտների
անալիզի համար:

MERCUROREDUCTOMETRIC DETERMINATION OF MANGANES,
IRON AND COPPER BY THE BIAMPEROMETRIC METHOD

G. N. SHAPOSHNICOVA, V. M. TARAYAN and K. S. HAJARIAN

A new biampereometric method to determine manganese, iron, and
copper with mercuronitrate has been worked out. This method permits
to enlarge the optimum concentration range and raise the determination
sensibility up to $n. 10^{-6}$ — 10^{-7} M.

This method renders possible simultaneous determinations of iron
and manganese in combination, and a copper in the presence of iron.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Г. Н. Шапошникова, Г. С. Ачарян, Г. А. Дарбинян, Зав. лаб., 1972, № 3, стр. 257.
2. В. М. Тараян, Г. Н. Шапошникова, Г. С. Ачарян, Арм. хим. ж., 26, 25 (1973).