

УДК 543.38+543.554.4

Ю.П. Холмовой канд.хім.наук доц., В.А. Корсун ас.

Донбаська державна машинобудівна академія, Україна

ВИКОРИСТАННЯ СКЛОВУГЛЕЦЕВОГО ЕЛЕКТРОДА ДЛЯ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ХСК ПРИРОДНОЇ ВОДИ

Yu.P. Kholmovoi Ph.D. Assoc. Prof., V.A.Korsun As.

USE OF A GLASSY CARBON ELECTRODE IN THE POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF COD IN NATURAL WATER

Хімічне споживання кисню – один із показників, що характеризують якість вод різних типів та призначення. Необхідність визначення цього показника регламентована низкою нормативних документів різного рівня, так само, як і методики визначення. Практично всі методики засновані на окисленні органічних речовин відомим надлишком біхромату в сірчаноокислому середовищі і наступному визначенні надлишку біхромату, що залишився після окислення домішок. Відомі методики, наприклад, фотокolorиметричного визначення цього надлишку [1], а переважно – титрування його різними відновниками у присутності редокс-індикаторів [2], або потенціометричного титрування з платиновим індикаторним електродом [3]. Всі ці варіанти закінчення визначення ГПК дають досить задовільні результати – до 96% від теоретичного значення. Однак у них є один недолік: неможливість документалізації процесу аналізу та його результатів. Існуюча комп'ютерна техніка легко вирішує цю проблему, але лише інструментальних методів аналізу, як-от потенціометричне титрування.

Зазвичай потенціометричне титрування проводять, додаючи до проби титрант невеликими порціями та реєструючи значення потенціалу, за якими будують графічну залежність потенціалу від об'єму титранта $E = f(V_T)$, яка є кривою потенціометричного титрування і на якій графічно визначають точку перегину, і яка являє собою точку еквівалентності (ТЕ). Більш продуктивним є відомий метод безбюретного титрування з постійною швидкістю подачі титранта та реєстрацією кривої титрування на паперовому носії за допомогою самописуючого потенціометра типу КСП-4 [4]. Особливість цього методу полягає в тому, що для його реалізації не потрібно знати концентрацію титранта: його кількісною характеристикою є величина, що визначається попередньо при титруванні стандартного зразка аналіту з концентрацією $c_{ст}$ – це так званий титр-міліметр $T_{мм}$ – кількість молей титранта, що витрачається за один міліметр діаграмної стрічки, що рухається: $T_{мм} = c_{ст}/l$ [моль/мм]. І таким чином вирішується завдання документалізації результатів титрування. Однак графічний метод визначення ТЕ не завжди дає досить точні результати, а провести математичну обробку цих результатів та отримати першу похідну кривої титрування з паперового носія неможливо.

Це стає можливим при реєстрації результатів на комп'ютері. Тоді кількісною характеристикою титранта стає титр-секунда – кількість молей титранта, яка витрачається за секунду: $T_c = c_{ст}/\tau$ [моль/с], а концентрацію аналіту у пробі $c_{пр}$ розраховують за формулою $c_{пр} = T_c \cdot \tau$. Для комп'ютерної реєстрації потрібен аналого-цифровий перетворювач (АЦП) та комп'ютерна програма. Ми у своїй роботі використовували блок ЦАП-АЦП NI USB-6009 (National Instrument, USA), а в якості програми-реєстратор – розроблений раніше засобами пакету LabVIEW-12 віртуальний прилад «Реєстратор потенціалів» [5]. Установка для проведення потенціометричного титрування в хронометричному варіанті і сама процедура титрування були описані раніше [6]. Стандартний розчин $K_2Cr_2O_7$ з концентрацією 0,1 г-екв/дм³ готували із фіксаналу. В якості титранту використовували розчин солі Мора приблизно тієї ж концентрації. Математичну обробку кривих титрування – побудову першої похідної – проводили засобами Microsoft Excel 2010. Платиновий електрод ЕПВ-1 був замінений

електродом зі скловуглецю. Його виготовляли так: стрижень зі скловуглецю (марки С-2000 виробництва Новочеркаського углеродного заводу) приблизних розмірів 20×1,5×1,5 мм заливали на висоту 5 мм епоксидною смолою у скляній трубці завдовжки 25 мм, на вільну частину якої одягали відрізок полівінілхлоридної трубки. Торець із скловуглецевим стрижнем шліфували і полірували до дзеркального блиску. Для шліфування застосовували водостійкі матеріали різної зернистості на шліфувальному верстаті 3Е881М. Після тонкого шліфування виконувалося полірування алмазною пастою № 5/3 та пастою ГОІ. Остаточне полірування проводили на фетрі з водною суспензією Cr₂O₃. Якість полірування контролювали за допомогою оптичного мікроскопа ММР 2Р зі збільшенням 100 крат. В середину скляної трубки поміщали невелику кількість ртуті та мідний дріт для електричного контакту, верхню частину полівінілхлоридної трубки з виходом мідного дроту в якості струмознімача герметично заклеювали клеєм для полівінілхлориду.

Визначення кількісної характеристики титранта T_c проводили наступним чином: 10 см³ (V_{ст}) стандартного розчину K₂Cr₂O₇ з концентрацією 0,1 М_{екв}/дм³ (C_{екв}) титрували розчином солі Мора в хронометричному варіанті з чотирьох паралельних проб з платиновим та скловуглецевим електродами. Розрахунок проводили за формулою:

$$T_c = \frac{V_{ст} \cdot C_{екв}}{\tau_{ст} \cdot 1000} \left[\frac{M_{екв}}{с} \right], \quad (1)$$

де τ_{ст} – час титрування до ТЕ.

Результати показали, що криві титрування (рис. 1) для обох типів електродів ідентичні (табл. 1).

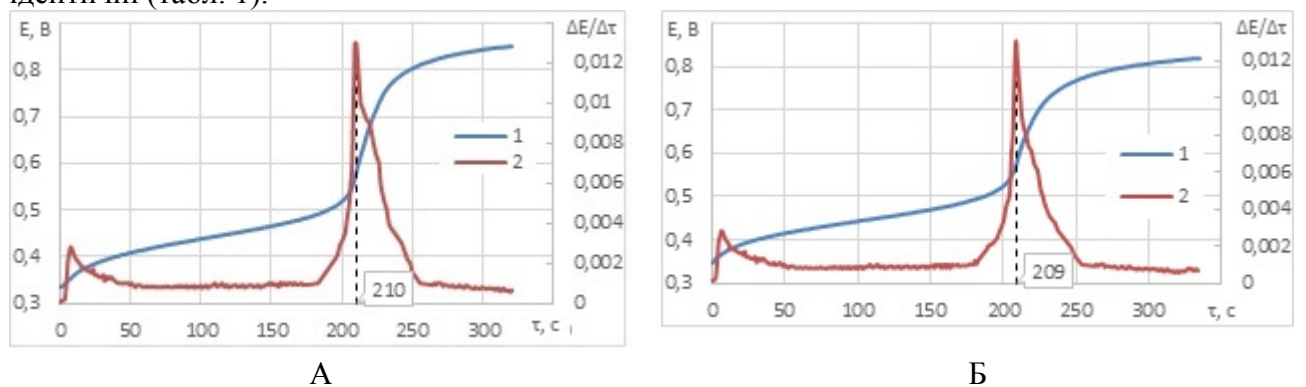


Рисунок 1. Криві титрування (1) та їхні перші похідні (2) для платинового (а) та скловуглецевого (б) електродів

Таблиця 1. Визначення T_c

Тип електрода	№ проби	Час до ТЕ τ _{ст} , с	Титр-секунда T _c , $\frac{M_{екв}}{дм^3 \cdot с}$	Середнє значення T _c (сер)	Стандартне відхилення s	Довірчий інтервал ΔT _c
Платиновий	1	209	4,78E-06	4,78E-06	1,87E-08	1,83E-08
	2	210	4,76E-06			
	3	209	4,78E-06			
	4	208	4,81E-06			
Скловуглецевий	1	210	4,76E-06	4,75E-06	2,91E-08	2,86E-08
	2	209	4,78E-06			
	3	211	4,74E-06			
	4	212	4,72E-06			

Для аналізу була взята проба проточної неочищеної води, яка перед аналізом була профільтрована. До 50 см³ проби води (V_{пр}) додавали 10 см³ розчину K₂Cr₂O₇ з концентрацією 0,1 моль-екв/дм³. Після кип'ятіння проби надлишок K₂Cr₂O₇

відтитрували розчином солі Мора у хронометричному варіанті. Результати визначення ХСК для обох типів електродів і чотирьох паралельних проб розраховані за формулою (2) та наведені в таблиці 2.

$$ХСК_{пр} = \frac{T_c \cdot (\tau_{ст} - \tau_{пр}) \cdot 8 \cdot 1000}{V_{пр} \cdot V_{бхр}} \cdot 1000 \left[\frac{мгО}{дм^3} \right], \quad (2)$$

де $\tau_{пр}$ – час титрування проби до ТЕ;

8 – коефіцієнт перерахунку на вміст кисню.

Таблиця 2. Результати визначення ХСК

Тип електрода	№ проби	Час до ТЕ $\tau_{пр}$, с	$T_c(сер)$	ХСК, мг О/дм ³	Середнє значення ХСК(сер), мг О/дм ³	Стандартне відхилення S	Довірчий інтервал ΔT_c
Платиновий	1	110	4,78E-06	7,58	7,56	0,13	0,13
	2	108		7,73			
	3	111		7,50			
	4	112		7,43			
Скловуглецевий	1	112	4,75E-06	7,54	7,56	0,13	0,13
	2	114		7,39			
	3	111		7,62			
	4	110		7,69			

Таким чином показано, що скловуглецевий електрод може успішно замінити дорогий платиновий.

Література

1. Келина С.Ю., Цымбал Д.О., Дедков Ю.М. Нові методи визначення хімічного споживання кисню // *Methods and objects of chemical analysis*, 2017, Vol. 12, No. 1, S.17 – 23. <https://doi.org/10.17721/moca.2017.17-23>.
2. КНД 211.1.4.021-95. Методика визначення хімічного споживання кисню (ХСК) в поверхневих і стічних водах. – К.: 1995. – 12 с.
3. Bilanovic D., Loewenthal, R., Avnimelech Y., Green M. Potentiometric measurement of chemical oxygen demand // *Water SA*, 1997, Vol. 23, No. 4, S. 301-309.
4. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Качественный и количественный анализ: учебник для студентов химико-технологических специальностей вузов. Кн. 2. Теоретические основы. Количественный анализ. – М.: Химия, 1970. – 456 с.
5. Холмовой Ю.П., Санталова Г.О. Віртуальні прилади: можливість компютеризації лабораторного практикума з методів інструментального аналізу. / *Сучасна освіта – доступність, якість, визнання: зб. наук. праць XII міжнар. наук.-метод. конф.*, 16–18 листопада 2021 р., м. Краматорськ. – Краматорськ : ДДМА, 2021. – С. 287-289.
6. Ватраль В.О., Холмовой Ю.П. Комп'ютеризація хіміко-аналітичного контролю харчової добавки Е500і. II. Експериментальна перевірка // *Молода наука - роботизація і нано-технології сучасного машинобудування: Зб. наук. праць Міжнар. молодіжної наук.-техн. конф.*, 12-14 квітня 2023 р. – Краматорськ : ДДМА, 2023. – С. 48-52.