

О. В. ОПУРКОВА, И. А. ИВАНОВА

КУЛОНОФОРЕТИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

(Представлено академиком Б. П. Никольским 2 XII 1975)

Настоящей работой открывается новое направление в методе кулонометрического анализа растворов — кулонофоретическое титрование ⁽¹⁾. Такое название метода, как нам думается, отражает сущность его и позволяет отличить от кулонометрического титрования, связанного со 100% выходом по току определенной электродной реакции.

Рассматриваемое титрование не зависит от материала электродов и характера электродных процессов. Новый вид титрования позволяет анализировать растворы реактивами, применение которых ранее представлялось невозможным (например, анализ водного раствора NaCl раствором LiAc или Li₂SO₄ и т. д.), титровать растворы без применения индикаторов, использовать для титрования неизвестную произвольную концентрацию растворов, определять одним реактивом большое количество растворов и, наоборот, с помощью разнообразных реактивов проводить анализ одного и того же раствора.

Кулонофоретическое титрование в сочетании с изотахофорезом ^(2, 3) и другими способами выделения чистых растворов позволяет осуществить дифференцированное титрование многокомпонентных растворов (например, определение катионов и анионов в растворе, содержащем ионы K⁺, Na⁺, Li⁺, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, J⁻).

Кулонофоретическое титрование основано на законе Фарадея. Оно осуществляется под действием постоянного электрического тока по границам соприкосновения исследуемого раствора с двумя другими электролитами или с двумя порциями одного и того же раствора, служащими одна катодом, другая — анолитом и подобранными следующим образом:

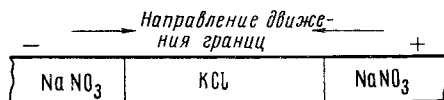


Рис. 1. Расположение растворов в колонке при кулонофоретическом титровании KCl с помощью раствора NaNO₃

$$U_K > U_i, \quad (I)$$

$$V_a > V_i, \quad (II)$$

где U_K и U_i — подвижность катиона исследуемого раствора и анолита соответственно, V_a и V_i — подвижность аниона исследуемого раствора и анолита соответственно.

В качестве примера рассмотрим анализ водного раствора KCl раствором NaNO₃.

Представим себе колонку, в которой образованы границы между раствором KCl и раствором NaNO₃ (см. рис. 1). Если через такую колонку пропустить постоянный электрический ток и создать условия, при которых в колонке не будет перемешивания растворов за счет джоулева тепла и гидродинамического давления ^(4, 5), то границы раствора будут оставаться резкими. Благодаря движению ионов в электрическом поле границы начнут перемещаться навстречу друг другу, причем ионы Na⁺ и NO₃⁻ из анолита и католита не будут попадать в раствор KCl. Через границу, двигающуюся

щуюся к катоду из раствора KCl , будут проходить ионы Cl^- , перемещающиеся к аноду, а через границу, двигающуюся к аноду, — ионы K^+ , перемещающиеся к катоду. Момент встречи границ — эквивалентная точка титрования.

Концентрация раствора определяется по закону Фарадея:

$$C = Q / FV, \quad (1)$$

где C — концентрация исследуемого раствора (г·экв/л), Q — количество электричества (кул.), F — число Фарадея, V — объем исследуемого раствора (л).

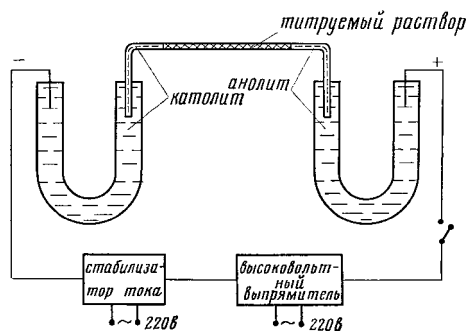


Рис. 2

Рис. 2. Схема установки для кулонофоретического титрования

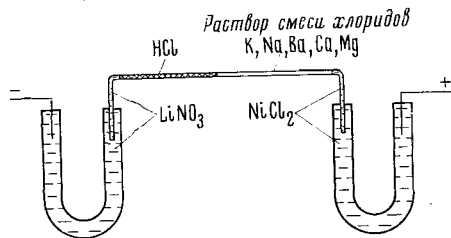


Рис. 3

Рис. 3. Расположение растворов при кулонофоретическом титровании калия, натрия, кальция, бария, магния в промышленных продуктах производства магния

Кулонофоретическое титрование дает возможность определять концентрацию раствора, молекулярный вес, заряд ионов, количество электричества и применимо как к водным, так и неводным системам.

Наилучшими колонками для кулонофоретического титрования, в которых практически исключается перемешивание растворов, являются колонки-капилляры без заполнителя и колонки со студнеобразным заполнителем.

Схема установки для кулонофоретического титрования, использованная в работе, представлена на рис. 2.

Количество электричества определяли по величине стабилизированного тока и времени электролиза. Время измеряли секундомером.

Колонками для титрования служили прямая капиллярная нить, капилляр П- и U-образной формы. Объем электродных сосудов был 10–20 мл. Такой объем электродных растворов исключал попадание в процессе электролиза ионов H^+ , OH^- и других продуктов электродных реакций в анализируемый раствор.

В случае малого объема электродных растворов реакции на электродах могут привести к значительному изменению состава электродных растворов и вызвать заметный поток посторонних ионов через исследуемый раствор, что приведет к ошибкам титрования. В процессе титрования pH электродных растворов был в пределах $3 < pH < 11$.

Окончание титрования можно регистрировать по дифракционной картине ⁽²⁾, визуалью по цветным границам, а также по прерыванию тока в цепи вследствие образования непроводящего осадка или пузырька газа в момент достижения эквивалентной точки.

Кулонофоретическое титрование не требует постоянства площади поперечного сечения по длине колонки.

Отбор объема раствора для титрования производится по меткам на колонке. Колонку наполняют растворами в порядке расположения их от катода к аноду или в обратном порядке. Индикаторами отсчета служат мет-

ки на капилляре и граница с воздухом раствора, набираемого в капилляр первым. Колонка, как правило, — капиллярная нить диаметром 0,06–0,5 мм, длиной 400–800 мм, — предварительно калибруется. В капиллярную нить набирается столбик ртути длиной 250–600 мм. На внешней поверхности колонки концы столбика Hg маркируются полосками черного лака. Ширина полоски ~0,2 мм.

Количество ртути, помещенное в колонку, определяется взвешиванием. Объем между метками рассчитывается по соотношению

$$V=P/d, \quad (2)$$

где V — объем между метками (см^3), P — масса ртути (г), d — плотность ртути (г/см^3).

Определение объема колонки и заполнение ее растворами проводится при одинаковой температуре. В случае несоответствия температур вносит поправка.

В табл. 1 приведены данные анализа водных растворов различных солей и соляной кислоты, из которых видно, что при титровании KCNS и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в качестве католита и анолита использовались различные электролиты. В принципе растворы, указанные в табл. 1 (за исключением HCl), могут быть проанализированы с помощью только одного реактива NaAc. Ионы Na^+ и Ac^- применительно к исследуемым электролитам удовлетворяют неравенствам (I) и (II).

Дифференцированное титрование многокомпонентных электролитов было осуществлено в работе при анализе KCl, NaCl, BaCl₂, CaCl₂ и MgCl₂ в различных промышленных продуктах производства магния.

Навеску 5,0000 г промышленного продукта растворяли в воде в колбе 100 мл. Большая навеска необходима была для соблюдения «представительности» пробы. На выполнение анализа расходовалось лишь $\sim 10^{-3}$ мл полученного раствора.

Перед титрованием анализируемый раствор разделяли на зоны чистых растворов. Разделение проводили изотакхофорезом в растворах хлоридов в условиях гидродинамического противотока (²). Разделительными колонками были капилляры с внутренним диаметром 0,06–0,10 мм, наружным 0,12–0,20 мм.

Индикаторными растворами служили 3–5 N HCl — предшествующий индикаторный электролит и 1–1,7 N раствор NiCl₂ — сопровождающий индикаторный электролит.

Время разделения раствора на зоны при токе 0,7–1,0 ма составляло ~1 час.

Порядок расположения зон от катода к аноду: KCl, NaCl, BaCl₂, CaCl₂, MgCl₂.

Дифференцированное титрование зон осуществляли путем замены предшествующего индикаторного электролита, находящегося в катодном сосуде, на раствор LiNO₃ или KCNS концентрации 0,5–1,0 N.

Растворы LiNO₃ и KCNS под действием электрического тока образовывали с HCl, оставшейся в П-образной колонке-капилляре, границу $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ или Cl^-/CNS^- ,двигающуюся в направлении анода.

Время прохождения границы по зонам — время титрования. Эквивалентную точку титрования определяли по дифракционной картине.

Результаты анализа промышленных продуктов, проведенные методами, рекомендованными в ТУ, и кулонофоретическим титрованием даны в табл. 2.

Аналогично можно проводить дифференцированное титрование многокомпонентных электролитов, разделенных по анионам, только в этом случае предшествующий индикаторный электролит — анолит следует заменить раствором, отвечающим неравенству (I) и образующим границу,двигающуюся по направлению к катоду.

Таблица 1

Результаты кулонофоретического титрования растворов

Исследуемый раствор	Электродные растворы		Ток, ма	Время, сек.	Объем раствора, взятый для анализа, см ³	Концентрация раствора, г-экв/л		Ошибки, отн. %	Способ определения эквивалентной точки титрования
	катодит	анодит				взято	най-дено		
HCl	4N KCNS	1,7N NiCl ₂	0,5	2134	2,15·10 ⁻³	5,08	5,14	1,2	По дифракционной картине
KCNS	~2N K ₂ Cr ₂ O ₇	5N CoCl ₂	0,25	5004	1,28·10 ⁻³	1,00	1,01	1,0	Визуально
KCNS	~0,5N K ₂ Cr ₂ O ₇	1,5N CoCl ₂	0,5	4860	2,57·10 ⁻³	1,00	0,98	2,0	Визуально
KCNS	~0,5N KMnO ₄	1,5N CoCl ₂	1,0	2490	2,57·10 ⁻³	1,00	1,004	0,4	По прерыванию тока в цепи
K ₄ [Fe(CN) ₆]	~0,5N NaAc	0,5N NaAc	0,5	327	3,10·10 ⁻³	0,549	0,546	0,5	По дифракционной картине
K ₄ [Fe(CN) ₆]	~0,5N NaAc	0,5N NaAc	0,49	334	3,10·10 ⁻³	0,549	0,547	0,4	По дифракционной картине

Таблица 2

Результаты анализа промышленных продуктов (вес.%) производства магния кулонофоретическим титрованием и методами, рекомендованными ТУ

Анализируемый образец	KCl		NaCl		BaCl ₂		CaCl ₂		MgCl ₂	
	кулонофоретическое титрование	по ТУ	кулонофоретическое титрование	по ТУ	кулонофоретическое титрование	по ТУ	кулонофоретическое титрование	по ТУ	кулонофоретическое титрование	по ТУ
Флюс 220	40,5	41,5	6,8	6,9	8,2	8,0	Не обнаружено		41,5	41,2
Флюс ФЛ-53	31,5	30,9	2,7	2,5	4,2	4,3	» »		36,5	36,4
Карналлит обезвоженный	23,9	23,5	2,65	2,5	Не обнаружено				33,4	33,1
Карналлит обезвоженный	40,8	41,4	6,7	4,5	» »				49,2	49,7
Электролит магнелиевых электролизеров	44,6	45,1	39,8	40,3	Не обнаружено		3,3	3,1	10,1	10,2
Расплав с хлоратора	41,7	41,9	6,8	6,4	Не обнаружено				48,5	49,0

Дифференцированное кулонофоретическое титрование можно осуществить без замены раствора в электродном сосуде, но при этом необходимо использовать более длинные колонки. В случае анализа промышленных продуктов растворы в электролитической ячейке следует расположить в порядке, указанном на рис. 3. Зона HCl должна быть достаточно большой для того, чтобы за время прохождения по ней границы Cl⁻/NO₃⁻, двигающейся к аноду, анализируемая смесь разделилась на зоны чистых растворов.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
4 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. В. Ошуркова, И. А. Иванова, Авт. свид. № 410302; Открытия, изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки, № 1, 140 (1974). ² Б. П. Константинов, О. В. Ошуркова, ДАН, т. 148, № 5 (1963). ³ H. Haglund, Sci. Tools, v. 17, 1 (1970). ⁴ Б. П. Константинов, О. В. Ошуркова, ЖТФ, т. 36, 5 (1966). ⁵ A. J. P. Martin, F. M. Everaerts, Proc. Roy. Soc. London, v. 316, 493 (1970).