

## ВРЕМЯ ОТКЛИКА ИОНОСЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА ЭМ-Mg-01 И СКОРОСТЬ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Донбасская государственная машиностроительная академия, г. Краматорск

Определено время отклика ионоселективного электрода ЭМ-Mg-01 инъекционным методом для различных интервалов концентраций  $Mg^{2+}$ . Из полиномиальных уравнений, описывающих нелинейные участки динамических кривых, рассчитаны значения скорости изменения потенциала во времени для этих интервалов концентраций. Рассчитана скорость подачи титранта для автоматического потенциометрического титрования.

Ионоселективный электрод (ИСЭ) ЭМ-Mg-01, обладающий одинаковой селективностью к ионам  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  [1], используется для определения жесткости воды [2]. Важными характеристиками с практической точки зрения для любого ИСЭ являются электродная функция, рабочий интервал pH, нижняя граница определяемых содержаний и время отклика. Последняя характеристика приобретает особое значение в случае автоматических проточных методов анализа, так как датчик должен адекватно отражать изменение концентрации определяемого иона в анализируемой системе [3]. То же самое относится и к потенциометрическому титрованию (с подачей титранта с постоянной скоростью) — скорость подачи титранта и время отклика ИСЭ должны соответствовать друг другу. В некоторых работах описывается определение жесткости (или кальция и магния последовательно) методом автоматического потенциометрического титрования с кальций- (или магний-) селективными электродами с различными типами мембран: Orion 92-20 [4,5], на основе специально синтезированных нейтральных переносчиков [6], кальций-селектрод F2112Ca [7]. Авторы указывают, что титрование протекает в течение нескольких минут, но ни в одной из этих работ время отклика не рассматривается или не связывается со скоростью титрования. В работе [8] проводится изучение времени отклика различных ИСЭ на основе солей четвертичных аммониевых оснований с целью определения производительности проточно-инъекционного метода анализа. В настоящей работе предпринята попытка определить скорость подачи титранта при проведении хронометрического варианта потенциометрического титрования на основе экспериментально определенного времени отклика ИСЭ ЭМ-Mg-01.

### Экспериментальная часть

В работе были использованы реактивы ква-

лификации «х.ч.» или «ч.д.а.». Все растворы были приготовлены на бидистиллированной воде. Растворы  $MgSO_4$  и титранта (трилон Б) готовили из фиксаналов. pH исследуемых растворов создавали при помощи 0,1 н. растворов NaOH и  $H_2SO_4$ . Измерения проводили при постоянной ионной силе растворов 0,3 ( $Na_2SO_4$ ).

Значение pH исследуемых растворов измеряли с помощью иономера И-135.

ЭМ-Mg-01	Исследуемый раствор	ЭВЛ-1М-3
Ионоселективный электрод для определения жесткости		Насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения

Э.Д.С. цепи измеряли с помощью модуля E-24 (восьмиканальный измерительный блок аналогоцифровых преобразователей производства ЗАО «Л-КАРД», Москва) и программы «PowerGraph 2.0», поставляемой изготовителем в качестве готового программного обеспечения. Так как входное сопротивление модуля E-24 недостаточно для работы с ионоселективными электродами напрямую, то его подключали к выходу иономера 0–50 мВ. Время отклика электрода ЭМ-Mg-01 определяли инъекционным методом: к 20 мл фонового электролита (0,1 М  $Na_2SO_4$ ) в ячейке с электродной системой при постоянном перемешивании последовательно добавляли пипеточным дозатором П1-0,02 по 0,02 мл 0,1 М и 1 М растворов  $MgSO_4$ , а затем пипеточным дозатором П1-0,2 — 0,2 мл 1 М раствора  $MgSO_4$ , создавая таким образом концентрации иона  $Mg^{2+}$   $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,1 \cdot 10^{-3}$  и  $1,1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>. Перемешивание растворов осуществляли с помощью магнитной мешалки ММ-5. Расчеты были выполнены средствами Mathcad 2000 и Excel 2003.

**Результаты и их обсуждение**

Предварительно были проверены характеристики электрода ЭМ-Mg-01 на растворах  $Mg^{2+}$ . Одним из важнейших факторов, влияющих на его работу, являются протолитические взаимодействия. Величина и положение рабочего интервала рН зависит от концентрации потенциалопределяющих ионов в исследуемом растворе. На рис. 1 приведены результаты определения рабочего интервала рН.

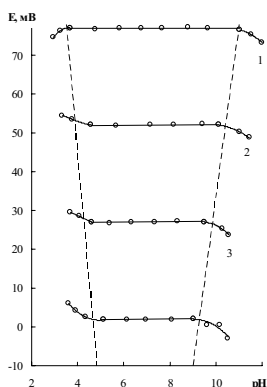


Рис. 1. Рабочий интервал рН электрода ЭМ-Mg-01. Концентрация  $Mg^{2+}$  (моль/дм<sup>3</sup>): 1 – 0,1; 2 – 0,01; 3 –  $1 \cdot 10^{-3}$ ; 4 –  $1 \cdot 10^{-4}$ . Пунктиром показана экстраполяция рабочего интервала рН на более низкие концентрации  $Mg^{2+}$

В 0,1 М растворе  $Mg^{2+}$  рабочий интервал рН находится в пределах от 4 до 11, с уменьшением концентрации  $Mg^{2+}$  до  $10^{-4}$  М он сокращается до 4,5÷9,5, с экстраполяцией на более низкие концентрации  $Mg^{2+}$  – до рН 5–9.

В этих условиях электродная функция (рис. 2) линейна в интервале концентраций  $Mg^{2+}$  от 0,1 до  $10^{-4}$  М.

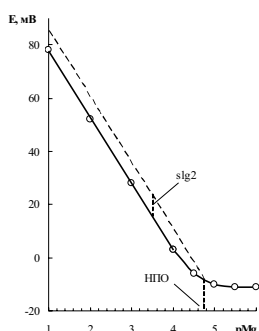


Рис. 2. Электродная функция электрода ЭМ-Mg-01

Ее наклон  $s$  составляет  $24,9 \pm 1,1$  мВ/дек, что близко к паспортным значениям ( $28,5 \pm 2,5$  мВ/дек [9]).  $E^0$  составляет  $102,5 \pm 3,1$  мВ. Нижний предел определения (НПО) был рассчитан в соответствии с рекомендациями ИЮПАК [10] как концентрация потенциалопределяющего иона, при которой измеряемый сигнал вдвое больше фоно-

вого, то есть отклонение от электродной функции составляет величину  $s \cdot \lg 2$ . В данном случае  $s \cdot \lg 2 = 24,9 / \lg 2 = 7,5$  мВ; а НПО составляет 4,8 рМг (рис. 2).

Определение времени отклика ИСЭ, применяемого для автоматического потенциометрического титрования, имеет особое значение, так как определяет скорость подачи титранта. Зависимость потенциала электрода ЭМ-Mg-01 от времени при ступенчатом десятикратном изменении концентрации  $Mg^{2+}$  инъекционным методом представлена на рис. 3.

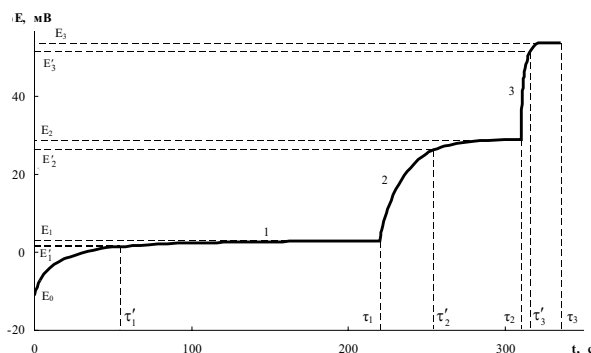


Рис. 3. Изменение потенциала электрода во времени для различных концентраций  $Mg^{2+}$ . Изменение концентрации  $Mg^{2+}$  (моль/дм<sup>3</sup>): 1 –  $0 \cdot 10^{-4}$ ; 2 –  $10^{-4}$ – $1,1 \cdot 10^{-3}$ ; 3 –  $1,1 \cdot 10^{-3}$ – $1,1 \cdot 10^{-2}$ ;  $t_i$  (с) – время отклика;  $t_i'$  (с) – время отклика со статистической надежностью 0,9;  $E_i$  (мВ) – равновесное значение потенциала;  $E_i'$  (мВ) – потенциал, соответствующий времени отклика со статистической надежностью 0,9

Инъекция малых количеств растворов высокой концентрации при перемешивании не приводит к значимому изменению объема пробы и позволяет достичь быстрого изменения концентрации потенциалопределяющего иона. Полученные в результате значения времени отклика и потенциалов, соответствующих интервалам концентраций, приведены в табл. 1.

Значения потенциалов  $E_{0,9}$ , соответствующих времени отклика со статистической надежностью 0,9 в соответствии с рекомендациями ИЮПАК [10] для каждого из этих интервалов  $E_n - E_k$  (рис. 3) получены из соотношения:

$$E_{0,9} = E_n + 0,9 \cdot (E_k - E_n). \tag{1}$$

где  $E_n$  и  $E_k$ , мВ – начальное и конечное (соответственно) значения потенциалов для каждого из интервалов (при этом  $E_k$  предыдущего интервала является  $E_n$  для следующего).

Ниже приведены аппроксимирующие полиномиальные зависимости, описывающие нелинейные участки динамических кривых с достоверностью аппроксимации  $R^2$  не ниже 0,999, отсекаемых значением времени  $\tau_i'$  (рис. 3), для ин-

Динамические характеристики ИСЭ ЭМ-Mg-01 для различных интервалов концентраций  $Mg^{2+}$ 

Интервал концентраций, моль/дм <sup>3</sup>	Время отклика $\tau_i$ , с	Время отклика со статистической надежностью 0,9 $\tau_i'$ , с	Интервал потенциалов $E_n-E_k$ , мВ	Интервал потенциалов, соответствующий времени отклика со статистической надежностью 0,9 $E_n-E_{0,9}$ , мВ
$0-10^{-4}$	220	54	-11-3	-11,00-1,51
$10^{-4}-1,1 \cdot 10^{-3}$	90	34	3-29	3,00-26,20
$1,1 \cdot 10^{-3}-1,1 \cdot 10^{-2}$	25	5	29-54	29,00-51,20

тервалов концентраций (моль/дм<sup>3</sup>):  
 $0-10^{-4}$ :

$$E = -9,8974 \cdot 10^{-9} \tau^6 + 1,8216 \cdot 10^{-6} \tau^5 - 1,3296 \cdot 10^{-4} \tau^4 + 4,9519 \cdot 10^{-3} \tau^3 - 0,10321 \tau^2 + 1,3569 \tau - 10,953; \quad (2)$$

$10^{-4}-1,1 \cdot 10^{-3}$ :

$$E = -1,1322 \cdot 10^{-7} \tau^6 + 1,3219 \cdot 10^{-5} \tau^5 - 6,1217 \cdot 10^{-4} \tau^4 + 1,4526 \cdot 10^{-2} \tau^3 - 0,20376 \tau^2 + 2,3613 \tau + 2,9263; \quad (3)$$

$1,1 \cdot 10^{-3}-1,1 \cdot 10^{-2}$ :

$$E = -4,1674 \cdot 10^{-2} \tau^6 + 0,70861 \tau^5 - 4,7126 \tau^4 + 15,642 \tau^3 - 27,867 \tau^2 + 29,069 \tau + 29,553. \quad (4)$$

Первая производная от потенциала по времени позволяет получить скорость изменения потенциала во времени  $v_E = \frac{dE}{dt}$  (рис. 4):

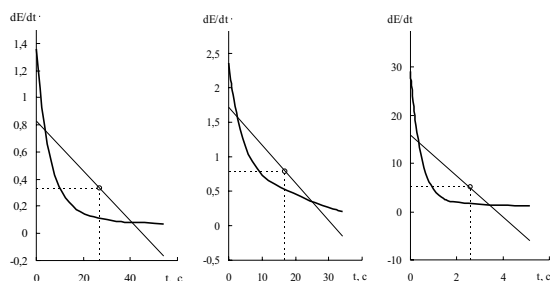


Рис. 4. Скорость изменения потенциала во времени. Интервал изменения концентрации  $Mg^{2+}$  (моль/дм<sup>3</sup>): а -  $0-10^{-4}$ ; б -  $10^{-4}-1,1 \cdot 10^{-3}$ ; в -  $1,1 \cdot 10^{-3}-1,1 \cdot 10^{-2}$ ; 1 -  $v_E=f(\tau)$ ; 2 - линия регрессии; 3 - медианное значение линии регрессии; 4 - среднее значение скорости изменения потенциала

Во всех случаях она изменяется примерно на порядок. В общем же случае меняется в довольно широких пределах: от 0,12 до 29,07 мВ/с. Но везде начальный и конечный участки этих зависимостей находятся выше линии регрессии, построенной по методу наименьших квадратов и отражающей усредненную зависимость  $dE/dt$  от времени. Учитывая, что при титровании концентрация потенциалопределяющего иона, а следовательно и потенциал ионоселективного электро-

да, будет меняться плавно, а не скачком, можно выбрать среднее значение  $v_E$ , которое будет соответствовать медианному значению линии регрессии (табл. 2).

Таблица 2

Среднее значение скорости изменения потенциала для различных интервалов концентраций  $Mg^{2+}$ 

Интервал концентраций, моль/дм <sup>3</sup>	Уравнение регрессии	$\tau_m$ , с	$v_E$ , мВ/с
$0-10^{-4}$	$v_1 = -1,839 \cdot 10^{-2} \tau + 0,828$	27,06	0,33
$10^{-4}-1,1 \cdot 10^{-3}$	$v_2 = -5,486 \cdot 10^{-2} \tau + 1,717$	17,02	0,78
$1,1 \cdot 10^{-3}-1,1 \cdot 10^{-2}$	$v_3 = -4,239 \tau + 15,974$	2,58	5,02

Так как хронометрический вариант потенциометрического титрования предполагает постоянную скорость подачи титранта, то из полученных значений  $v_E$  (табл. 2) выбираем наименьшее: 0,33 мВ/с. При интервале потенциалов 89 мВ время титрования до ТЭ составит примерно 269,7 с или 4,5 мин и столько же после ТЭ, то есть в общей сложности около 9 мин. Таким образом, исходя из объема пробы 20 мл с концентрацией  $Mg^{2+}$  0,1 моль/дм<sup>3</sup> и концентрации титранта 0,1 М скорость подачи титранта должна составить 2,2 мл/мин.

Экспериментальная проверка полученных результатов и их сравнение с расчетной кривой хронометрического варианта потенциометрического титрования – задача следующей работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матерова Е.А., Грекович А.Л., Дидина С.Е. Плечонный полимерный электрод для определения суммы катионов кальция и магния // Электрохимия. – 1976. – Т.12. – № 8. – С.1221-1225.
2. Мидгли Д., Торренс К. Потенциометрический анализ воды. – М.: Мир, 1980. – 516 с.
3. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяседев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир, 2003. – 592 с.
4. Hadjiioannou T.P., Papastathopoulous D.S. EDTA titration of calcium and magnesium with a calcium-selective electrode // Talanta, – 1970. – Vol.17. – № 5. – P.399-406.
5. Fleet B., Ryan T.H., Brand M.J.D. Investigation of the factors affecting the response time of a calcium selective liquid

membrane electrode // *Analyt. Chem.* – 1974. – Vol.46. – № 1. – P.12-15.

6. *Determination of magnesium and calcium in water with ion-selective electrodes* / M. Maj-Zurawska, M. Rouilly, W.E. Morf, W. Simon // *Analyt. Chim. Acta.* – 1989. – Vol.218. – P.47-59.

7. *Christiansen T.F., Busch J. E., Krogh S. C. Successive determinations of calcium and magnesium in drinking water by complexometric, potentiometric digital titration to two equivalence points* // *Analyt. Chem.* – 1976. – Vol.48. – № 7. – P.1051-1056.

8. *Динамические характеристики ионоселективных мембранных электродов на основе ионообменных материалов* / О.М. Петрухин, Ю.И. Урусов, Л.Г. Евсевлева, Ю.А. Боржицкий // *Электрохимия.* – 1995. – Т.31. – № 2. – С.127-134.

9. *Электрод мембранный ЭМ-Mg-01. Паспорт 1Е2.840.601-01 ПС.* – Завод «Тбилприбор».

10. *Рекомендации и номенклатурные правила ИЮПАК по химии* / Сост. Б.Ф. Мясодев, Ю.А. Золотов, В.М. Иванов, Е.К. Корчемная. / Ред. В.М. Иванова. – М.: Наука, 2004.– 158 с.

Поступила в редакцию 27.09.2012