

УДК 543.553.+543.551.4+547.992.2

Л. П. Шепегун, В. А. Литвин, Р. Л. Галаган

АМПЕРОМЕТРИЯ С ДВУМЯ ПОЛЯРИЗУЕМЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ В КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФУЛЬВОКИСЛОТ

Метод амперометрии с двумя поляризуемыми электродами в сочетании с амперостатической кулонометрией не применялся ранее для изучения кислотно-основных свойств гуминовых веществ (ГВ), и, в частности, такой их разновидности, как фульвокислоты (ФК). В представленной работе рассмотрена возможность определения общей кислотности синтетических ФК алкалиметрическим титрованием с кулонометрической генерацией титранта. Для определения конечной точки титрования используется временная зависимость тока в амперометрической цепи с двумя поляризуемыми электродами. При этом ток в цепи генерации должен оставаться постоянным с хорошей точностью в течении всего титрования.

Особенностью предложенной методики является образование одного из компонентов редокс-пар, участвующих в реакциях на индикаторных электродах, на рабочем электроде в цепи генерации титранта.

Исследовано поведение в условиях данного метода титрования ряда органических и неорганических кислот разной силы. Показано, что точка минимума на кривой титрования, построенной в координатах: количество вещества титранта – сила тока в цепи индикации, соответствует точке эквивалентности.

Фульвокислоты, как природные, так и синтетические, представляют собой полиэлектролиты, имеющие набор кислотных групп, рК которых образует весьма широкое распределение. Это распределение (рК-спектр) является характеристическим свойством полиэлектролита в конкретных условиях, включающих концентрацию и ионную силу раствора. Поэтому одним из преимуществ кулонометрии в исследовании полиэлектролитов является присутствие в растворе значительной концентрации вещества, из которого генерируется титрант, и это же вещество обеспечивает постоянную ионную силу раствора.

Кривые потенциометрического титрования полиэлектролитов не имеют резких скачков, как в случае низкомолекулярных электролитов. В данной работе мы показываем, что наличие резкой конечной точки на кривой кулонометрического титрования синтетических фульвокислот может быть использовано для определения молярной массы условной субъединицы фульвокислот, наряду с построением их рК- спектров.

Ключевые слова: амперометрия, кулонометрия, ионная сила, синтетические фульвокислоты, рК-спектр, условная субъединица фульвокислоты, поляризуемые электроды.

Введение

Несмотря на большое количество методов, предложенных для характеристики кислотно-основных свойств природных гуминовых веществ (ГВ) и их синтетических аналогов, эта проблема сегодня еще далека от своего окончательного решения [1]. Среди электрометрических методов, применявшихся ранее, главная роль отводится потенциометрическому титрованию, поскольку этот метод имеет хорошо развитую теорию и использует стеклянный рН-метрический электрод, высокие метрологические характеристики которого хорошо известны [2].

Потенциометрия хорошо сочетается с другими электрохимическими методами, в частности, с кулонометрией. Особенно удобным такое сочетание оказывается при

проведенні алкаліметричного титрування, оскільки зникають проблеми, пов'язані з приготуванням, стандартизацією і зберіганням робочих розчинів щелочи і впливом CO_2 повітря. Це обставина дозволило авторам [3] провести успішне кулонометричне титрування гумінових кислот, як різновидності ГВ, з метою визначення їх загальної кислотності. Первинні дані, отримані при потенціометричному титруванні поліелектролітів, в подальшому можуть бути використані для розрахунку розподілу кислотних груп поліелектроліту по їх рК.

Фульвокислоти (ФК) представляють собою типові поліелектроліти, тому криві їх потенціометричного титрування не мають чітко виражених скачків титрування, так як ΔpK їх кислотних груп суттєво менше чотирьох, і групи з більшим рК починають реагувати раніше, ніж відбувається повна іонізація груп з меншим значенням рК.

Суть методу амперометричного титрування з двома поляризуємими електродами, запропонованого в 1926 році Фулком і Боуденом [4], полягає в подачі на електроди, що мають однакову площу, дуже невеликого напруги (10–50 мВ) і реєстрації залежності сили струму в ланці електродів від об'єму доданого розчину титранта.

Особливістю цього способу титрування є різке збільшення сили струму в точці еквівалентності, завдяки чому во многих випадках відпадає необхідність в побудові кривої титрування. Самі автори не змогли дати правильного пояснення цьому явленню, вважаючи його причиною адсорбцію на електродах газообразних продуктів електролізу [5]. Так же, як і потенціометрія, амперометрія з двома поляризуємими електродами може бути використана для індикації точки еквівалентності в кулонометричному титруванні [6].

Цель работы заключалась в изучении возможности использования амперометрии с двумя поляризуемыми электродами в кулонометрическом титровании синтетических ФК.

Матеріали і методика дослідження

Для проведення кулонометричного титрування використовувалися розчини синтетических фульвокислот, синтезованих окисленням двухатомних фенолів пірокатехіна і гідрохінона, по методикі, описаній в [7]. Схема кулонометричної установки представлена на рис. 1.

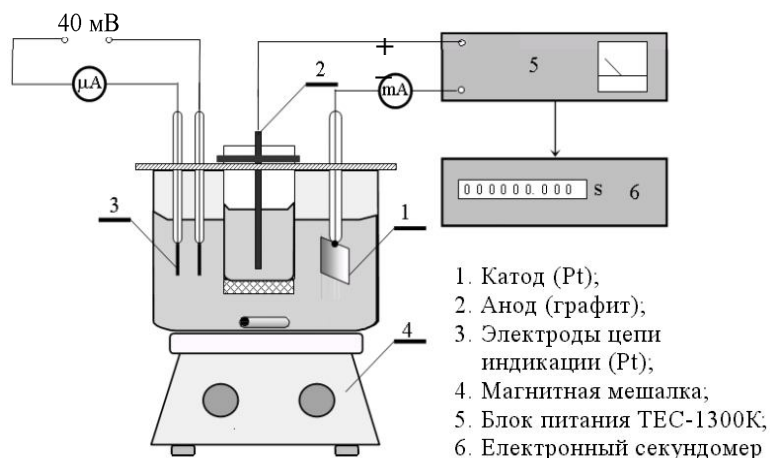
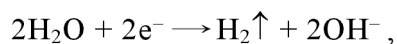


Рис. 1. Схема установки для амперостатической кулонометрии

Электрохимическая ячейка состоит из двух коаксиально расположенных цилиндрических сосудов. Внутренний сосуд имеет дно, выполненное из пористой стеклянной пластины, поры которой заполнены агаровым гелем, приготовленным на 10 % растворе натрий нитрата. Наружный сосуд заполнен рабочим электролитом, в качестве которого используется 10 % раствор натрий хлорида. Электролит во внутреннем сосуде – 10 % раствор натрий гидрогенкарбоната. Все использованные реактивы имели квалификацию «ч.д.а.». Массовая концентрация растворов исследуемых фульвокислот заранее определялась гравиметрически, путем испарения воды из аликвоты раствора и высушивания сухого остатка до постоянной массы при $t = 115\text{ }^\circ\text{C}$.

В типичном эксперименте аликвота раствора ФК объемом 5 мл вносится в катодное пространство ячейки. Также к католиту добавляли 5 мл 0.1 М раствора HCl. Отсчет времени начинается автоматически, одновременно с включением тока в цепи генерации титранта. Сила тока во всех опытах равнялась 0.3 А.

Титрование является алкаиметрическим, поскольку генераторный электрод работает как катод. Наряду с образованием щелочи, на катоде имеет место выделение водорода:



который препятствует поглощению титруемым раствором CO_2 из воздуха.

Индикаторная цепь образована двумя платиновыми игольчатыми электродами, соединенными через микроамперметр с источником постоянного напряжения 40 мВ.

Перед каждым титрованием генераторный электрод и электроды цепи индикации погружались на 10 секунд в хромовую смесь и далее промывались дистиллированной водой. Измерение силы тока в индикаторной цепи проводили с постоянным шагом по времени, равным десяти секундам. Кривые титрования строились в координатах: количество вещества титранта – сила тока.

В литературе нам не удалось найти описание применения амперометрии с двумя поляризуемыми электродами в кислотно-основном кулонометрическом титровании. Имеющиеся многочисленные публикации относятся к случаю редокс-титрований, главным образом на основе обратимых систем $\text{I}_2/2\text{I}^-$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

В этой связи возникла необходимость исследовать в данных экспериментальных условиях титрования поведение низкомолекулярных органических и неорганических кислот разной силы. В качестве таковых нами были выбраны хлоридная, цитратная, ацетатная и ортоборатная кислоты. Использовались растворы кислот с точно установленной концентрацией, для которой рассчитывался объем аликвоты, содержащий 1 ммоль вещества эквивалента каждой из кислот. Фактор эквивалентности для боратной кислоты принимали равным 1, для цитратной – 1/3. Аликвоту вводили в электролитическую ячейку, содержащую такой объем раствора рабочего электролита, чтобы суммарный объем католита в каждом опыте был равен 50 см^3 .

Результаты и их обсуждение

Все кривые титрования, приведённые на рис. 2, выходят из начала координат, имеют резкий подъем силы тока, в самом начале которого фиксируется небольшая задержка. Далее, после прохождения максимума следует участок спада тока, характер которого различается для разных кислот. Точка минимума кривых во всех случаях соответствует эквивалентному количеству сгенерированного титранта.

Как известно, условием протекания тока в цепи при титровании с двумя поляризуемыми электродами является наличие в титруемом растворе компонентов обратимой окислительно-восстановительной пары [4].

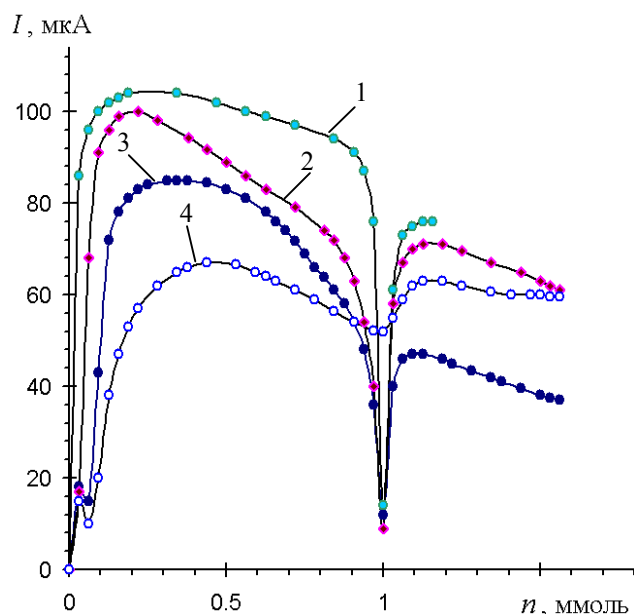
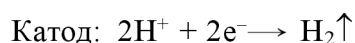
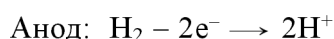
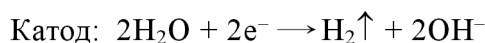


Рис. 2. Кривые титрования 1 ммоль эквивалента кислот разной силы:
1. HCl; 2. цитратная; 3. CH₃COOH; 4. H₃BO₃

В рассматриваемом случае присутствующая в растворе кислота является источником гидроген-ионов, способных обеспечить катодный процесс, но второй компонент редокс-пары – H₂, до момента включения тока генерации в системе отсутствует, и индикаторный ток равен нулю. В ходе титрования на генераторном электроде образуется водород, который быстро насыщает раствор и адсорбируется на электродах цепи индикации. Процессы на поляризуемых индикаторных электродах до точки эквивалентности можно выразить следующими уравнениями:



При достижении точки эквивалентности в растворе практически исчезает первый компонент редокс-пары 2H⁺/H₂ – ионы H⁺, обеспечивающий катодный процесс. В этих условиях изменяется характер токообразующей реакции на катоде. Процессы на индикаторных электродах после точки эквивалентности можно выразить следующими уравнениями:



При титровании фульвокислот, полученных окислением двухатомных фенолов гидрохинона и пирокатехина, в исходный раствор вводили 0.5 ммоль 0.1 М раствора HCl, чтобы максимально приблизить условия опыта к условиям потенциометрического титрования фульвокислот для построения их рК-спектров. Кривые титрования, показанные на рис.3, демонстрируют существенно различную общую кислотность образцов ФК, полученных при использовании разных прекурсоров. При массовой концентрации ФК из пирокатехина (ФКП) 19.4 г/л, а ФК из гидрохинона (ФКГ) 20.2 г/л разность расхода титранта составляет 0.3 ммоль.

Полученные данные позволяют рассчитать молярную массу условных субъединиц исследованных фульвокислот. Для понятия «молярная масса условной субъединицы ГВ» мы предлагаем следующее определение: «масса ГВ в граммах, содержащая 1 моль

эквивалента кислотных групп» и обозначение $M_{su}(X)$, где X -обозначает вид ГВ, а индекс su – от англ. subunit – субъединица.

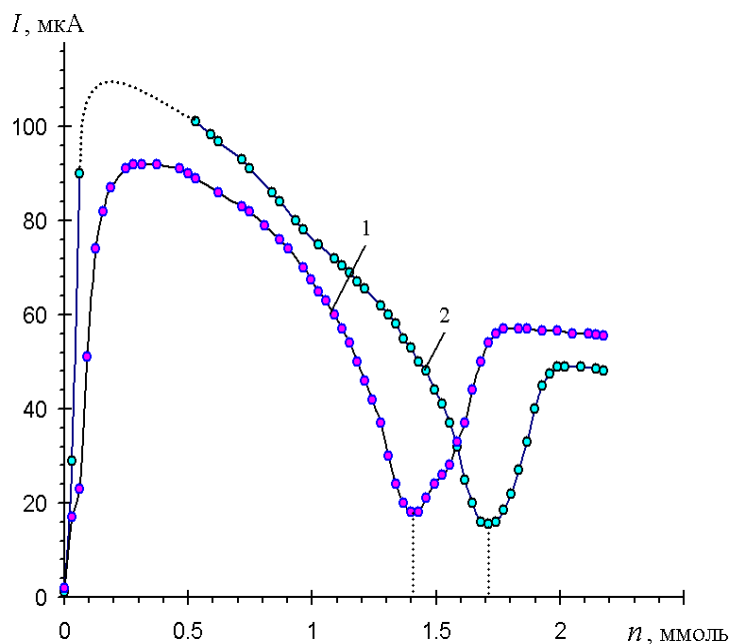


Рис. 3. Кривые кулонометрического титрования синтетических ФК.
1. ФК из пирокатехина; 2. ФК из гидрохинона

Известно, что в состав молекул ФК входят два вида протоногенных групп, а именно карбокси- и гидроксигруппы, что может быть представлено в общем виде следующей формулой: $R(\text{COOH})_x(\text{OH})_y$, где $x + y = 1$.

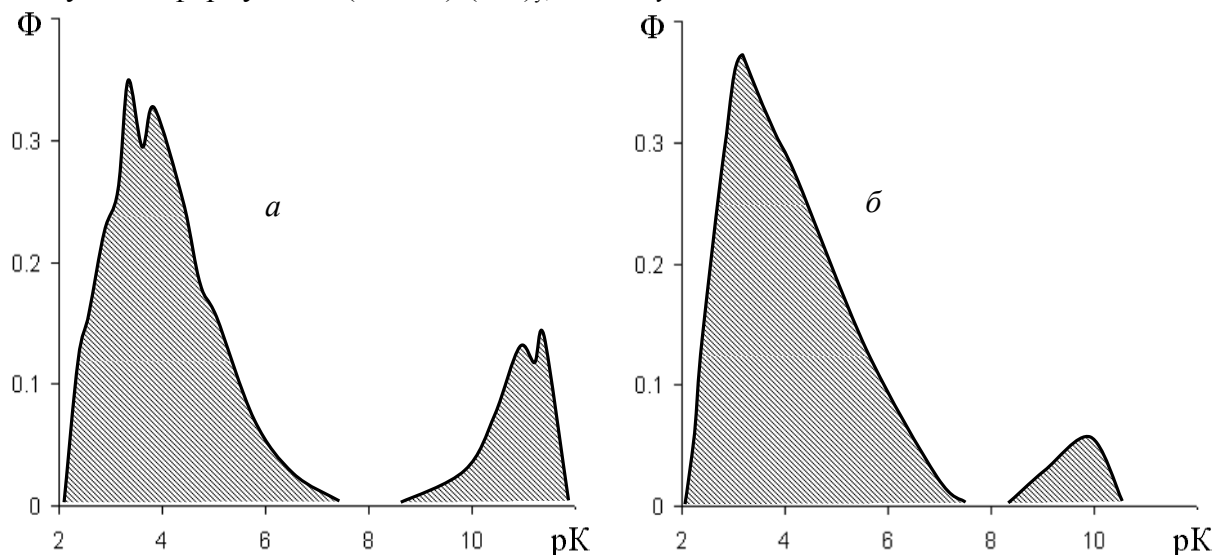


Рис. 4. рК-спектры синтетических фульвокислот, синтезированных:
a – из гидрохинона, *б* – из пирокатехина

Таким образом, если количество вещества израсходованного титранта составляет в случае ФКГ 0.0012 моль, а в случае ФКП 0.00091 моль, то:

$$M_{su}(\text{ФКГ}) = \frac{C_m \cdot V^a}{n} = \frac{20 \cdot 0.005}{0.0012} = 83.3 \text{ г/моль}$$

$$M_{su}(\text{ФКП}) = \frac{C_m \cdot V^a}{n} = \frac{20 \cdot 0.005}{0.00091} = 109.9 \text{ г/моль}$$

Рассчитанные в [8] рК-спектры исследуемых фульвокислот (рис. 4) позволяют оценить отношение x/y , которое для ФКГ = 4.2 :1, а для ФКП = 11.4 :1.

Выводы

Разработана кулонометрическая методика определения общей кислотности синтетических фульвокислот, использующая амперометрию с двумя поляризованными электродами для индикации конечной точки титрования. Установлено, что точка эквивалентности надежно фиксируется даже при титровании весьма слабых кислот. Из полученных данных рассчитаны молярные массы условных субъединиц синтетических фульвокислот, полученных окислением пирокатехина и гидрохинона в качестве прекурсоров.

Список использованной литературы

1. Братская С. Ю. Ионогенные свойства природных полиэлектролитов и их производных: Автореф. дис. док. хим. наук: 02.00.04/ С. Ю. Братская. – Владивосток, 2009. – 50 с.
2. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика / Р. Бейтс. – 2-е изд. – Л.: Химия, 1992. – 400 с.
3. Palladino G. Potentiometric determination of the total acidity of humic acids by constant-current coulometry / G. Palladino, D. Ferri, C. Manfredi, E. Vasca // Anal. Chim. Acta. – 2007. – Vol.582. – P. 164–173.
4. Сонгина О. А. Амперометрическое титрование / О. А. Сонгина, В. А. Захаров. – 3-е изд. – М.: Химия, 1979. – 304 с.
5. Foulk C.W. A new type of end-point in electrometric titration and its application to iodometry / C.W. Foulk, A. T. Bawden // J. Am. Chem. Soc. – 1926. – Vol. 48. – P. 2045–2051.
6. Зозуля А. П. Кулонометрический анализ / А. П. Зозуля. – Л.: Химия, 1969. – 320 с.
7. Патент Украины № 78162, МПК⁶ C07C 37/00 /Способ получения синтетических фульватов / Галаган Р. Л.; заявл. 02.12.2005, опубл. 15.02.2007, Бюл. №2.
8. Литвин В. А. Потенциометрический анализ синтетических гуминовых веществ методом рК-спектроскопии / В. А. Литвин, Р. Л. Галаган // Вісн. Черк. Унів. Серія Хім. Науки. – 2012. – № 14 (227). – С. 21–28.

Одержано редакцією 04.12.2012

Прийнято до публікації 18.01.2013

Анотація. Шепетун Л. П., Литвин В. А., Галаган Р. Л. Амперометрія з двома поляризованими електродами в кулонометричному титруванні синтетичних фульвокислот. Метод амперометрії з двома поляризованими електродами в поєднанні з амперостатичною кулонометрією не застосовувався раніше для вивчення кислотно-основних властивостей гуминових речовин (ГР), і, зокрема, такого їх різновиду, як фульвокислоти (ФК). У представленій роботі розглянута можливість визначення загальної кислотності синтетичних ФК алкаліметричним титруванням з кулонометричною генерацією титранту. Для визначення кінцевої точки титрування використовується залежність струму від часу в амперометричному колі з двома поляризованими електродами. При цьому, струм у колі генерації повинен залишатися постійним з достатньою точністю протягом всього титрування.

Особливістю запропонованої методики є утворення на робочому електроді у колі генерації титранту одного з компонентів обох редокс-пар, що беруть участь в реакціях на індикаторних електродах.

Досліджено поведінку в умовах даного методу титрування ряду органічних і неорганічних кислот різної сили. Показано, що точка мінімуму на кривій титрування, побудованій в координатах кількість речовини титранту – сила струму у колі індикації, відповідає точці еквівалентності.

Фульвокислоти, як природні, так і синтетичні, являють собою поліелектроліти, що мають набір кислотних груп, pK яких утворює вельми широкий розподіл. Цей розподіл (pK -спектр) є характерною властивістю поліелектроліту в конкретних умовах, що включають концентрацію та іонну силу розчину. Тому однією з переваг кулонометрії в дослідженні поліелектролітів є присутність у розчині значної концентрації речовини, з якої генерується титрант і ця ж речовина забезпечує постійну іонну силу розчину.

Криві потенціометричного титрування поліелектролітів не мають різких стрибків, як у випадку низькомолекулярних електролітів. У даній роботі ми показуємо, що наявність різкої кінцевої точки на кривій кулонометричного титрування синтетичних фульвокислот може бути використана для визначення молярної маси умовної субодиниці фульвокислот поряд з побудовою їх pK -спектрів.

Ключові слова: амперометрія, кулонометрія, іонна сила, синтетичні фульвокислоти, pK -спектр, умовна субодиниця фульвокислоти, поляризовані електроди.

Summary. Shepetun L. P., Litvin V. A., Galagan R. L. **Amperometry with two polarized electrodes in coulometric titration by synthetic fulvic acid.** *The amperometry method with two polarized electrodes in combination with an amperostatic coulometry have not been previously used to study the acid-base properties of humic substances (HS), and in particular, of such type of HS as fulvic acids (FA). In the present paper we have examined the possibility of determining the total acidity of synthetic FA by the alkalimetric titration, with the coulometric generation of the titrant. To determine the end point the time dependence of the current in the amperometric circuit with two polarizable electrodes have been used. At the same time this current in circuit of generation should remain constant with a good enough accuracy throughout the titration time.*

The main feature of the proposed method is the formation of one of the components of the redox couples at the working electrode in the circuit generating the titrant involved in the reactions at the indicator electrodes.

The behavior of a number of organic and inorganic acids of varying strength in this titration method have been studied. It is shown that at the minimum point in the titration curve, constructed in the coordinates of “amount the titrant - current in the indication circuit”, corresponds to the point of equivalence.

Fulvic acids, both natural and synthetic, represent the polyelectrolytes, which have available sets of acidic groups, pK of which forms a very broad distribution. This distribution (pK spectrum) is a characterization property of polyelectrolyte in a specific context, including concentration and ionic strength of the solution. Therefore, one of the advantages of coulometry in the study of polyelectrolytes is the presence in the solution of a significant concentration of the substance from which the titrant is generated and the same substance provides a constant ionic strength of the solution.

The potentiometric titration curves of polyelectrolytes have no spikes as in the case of the low molecular weight electrolytes. In this paper we show that the presence of a sharp curve at the end point of coulometric titration of the synthetic fulvic acids can be used to determine the molar mass of conventional subunit of fulvic acids along with the construction of their pK spectra.

Key words: Amperometry, coulometry, ionic streng, synthetic fulvic acid, pK -spectrum, conventional subunit of fulvic acid, polarized electrodes.