

УДК 543.258

ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННЫЕ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТ(III)-ИОНЫ В КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Г.К. Зиятдинова, А.М. Низамова, А.И. Самигуллин, Г.К. Будников

Аннотация

Оценена возможность электрохимической генерации гексацианоферрат(III)-ионов в качестве титранта в нейтральной среде в условиях гальваностатической кулонометрии. Найдены рабочие условия (концентрация реагента, плотность тока) генерации титранта со 100%-ным выходом по току. Показана возможность использования электрогенерированных гексацианоферрат(III)-ионов для определения неорганических восстановителей на примере V(IV) и Sn(II). Для органического кулонометрического анализа электрогенерацию гексацианоферрат(III)-ионов следует проводить в щелочной среде, в частности из 0.1 М $K_4[Fe(CN)_6]$ в 2 М NaOH при плотности тока 5 мА/см². Проведено определение микрограммовых количеств аскорбиновой кислоты и рутина в модельных растворах с величиной $S_r < 0.03$.

Ключевые слова: гальваностатическая кулонометрия, гексацианоферрат(III)-ионы, определение восстановителей.

Введение

Электрохимическая генерация кулонометрических титрантов-окислителей представляет интерес для электроанализа органических соединений. Варьирование титрантов позволяет установить закономерности протекания реакций окисления, моделирующих процессы в живых системах. Важная роль при этом отводится условиям генерации того или иного титранта, а также реакционной способности последнего.

Так, галогены и ионы металлов (Ag (I), V(V), Sn(IV)) генерируют в сильно кислой среде. Галогены являются достаточно жесткими окислителями с высокой реакционной способностью, что не всегда позволяет адекватно оценить их взаимодействие с органическими соединениями, проявляющими антиоксидантные свойства.

Использование одноэлектронных мягких титрантов-окислителей в условиях гальваностатической кулонометрии как для определения индивидуальных соединений, так и для оценки интегральных показателей является актуальной задачей аналитической химии биологически активных соединений.

Интерес представляют ионы железа(III) в качестве титранта. Соединения железа(III) получают из металлического электрода [1–3] или из солей железа(II) на инертных электродах [4, 5]. Описана электрогенерация соединений железа в кислой среде в присутствии комплексообразователей – винной и сульфосалициловой кислот, 1,10-фенантролина и фторида натрия [6].

Одним из привлекательных одноэлектронных мягких окислителей являются гексацианоферрат(III)-ионы. Цель настоящей работы – разработать способ электрогенерации гексацианоферрат(III)-ионов для органического кулонометрического анализа.

1. Экспериментальная часть

Электрохимическое поведение $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ изучали в среде фосфатного буферного раствора pH 7.0. Вольтамперные кривые снимали на потенциостате П-5827 М. Измерения проводили при комнатной температуре.

Рабочим электродом служила гладкая платиновая пластинка площадью 1 см^2 , вспомогательным электродом – платиновая спираль, отделенная полупроницаемой перегородкой от анодного пространства ячейки, электродом сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод. Индикацию конечной точки кулонометрического титрования проводили амперометрически с двумя поляризованными платиновыми электродами ($\Delta E = 50 \text{ мВ}$).

В кулонометрическую ячейку вносили 20.0 мл фонового раствора ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ различной концентрации в фосфатном буферном растворе), опускали электроды, включали генераторную цепь и перемешивание.

Стандартные растворы готовили по точной навеске, которую растворяли в дистиллированной воде. В работе использовали реактивы марки «х. ч.».

2. Результаты и обсуждение

Для оценки возможности кулонометрической генерации $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов в нейтральной среде снимали вольтамперные кривые $E = f(i)$ анодного окисления $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ для различных концентраций последнего (рис. 1).

Из рисунка видно, что в нейтральной среде в области потенциалов генераторного анода $0.1 \div 1.3 \text{ В}$ (отн. х. с. э.) достигаются предельные токи окисления $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионов до $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов. При дальнейшем смещении потенциала генераторного электрода в более положительную область наблюдается окисление фонового электролита. Величины предельных токов окисления изменяются пропорционально концентрации $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в растворе.

Известно, что равновесный потенциал системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в значительной мере зависит от pH среды и смещается к более положительным потенциалам по мере увеличения кислотности раствора. Измеряли реальный окислительно-восстановительный потенциал системы при pH 7.0, для чего готовили эквимольную смесь $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Реальный редокс потенциал пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ составил 0.250 В (отн. х. с. э.), что хорошо согласуется с существующими литературными данными [7].

Эффективность тока генерации $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ контролировали кулонометрическим титрованием стандартных растворов сульфата ванадила. Для этого генерировали $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на 90–95% от теоретически необходимого времени в отсутствие титруемого вещества, затем в ячейку вводили определенное количество сульфата ванадила и дотитровывали до точки эквивалентности.

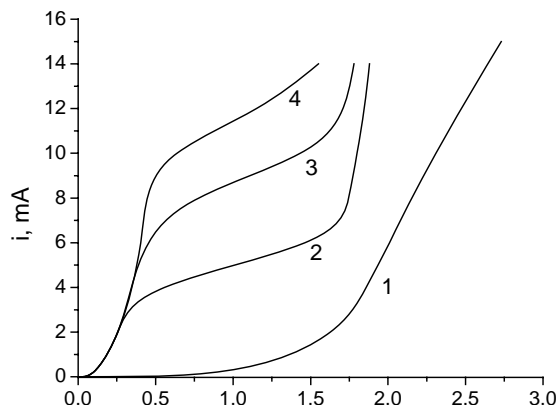


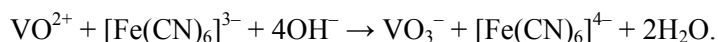
Рис. 1. Поляризационные кривые платинового электрода в фосфатном буферном растворе pH 7.0, содержащем $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионы различной концентрации (M): 1 – 0, 2 – 0.05, 3 – 0.1, 4 – 0.2

Табл. 1

Эффективность тока генерации $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в зависимости от плотности тока и концентрации реагента на фоне фосфатного буферного раствора pH 7.0 ($n = 5$, $P = 0.95$)

Концентрация $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, M	Плотность тока, mA/cm^2	Выход по току, %	S_r
0.1	4.0	99.6 ± 0.6	0.005
	6.0	99.5 ± 0.6	0.005
	8.0	99.6 ± 0.4	0.003
0.2	4.0	99.7 ± 0.8	0.008
	6.0	99 ± 3	0.016
	8.0	99 ± 4	0.035

При кулонометрическом титровании генерируемыми $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионами идет окисление ванадила до ванадата:



Эффективность генерации титранта при различных плотностях тока рассчитывали по формуле

$$\eta = \frac{Q_{\text{теор}}}{Q_{\text{прак}}} \cdot 100\% = \frac{t_{\text{теор}}}{t_{\text{прак}}} \cdot 100\%,$$

где $t_{\text{теор}}$ – расчетное время электролиза по формуле Фарадея, с, $t_{\text{прак}}$ – практически полученное время электролиза, с.

Рассчитанные значения выхода $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ по току электролиза представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, эффективность генерации близка к 100%-ной, однако, наилучшие результаты получены для 0.1 M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ при плотностях тока $4.0 \div 8.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Дальнейшие исследования проводили при плотности тока, равной $6.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

Табл. 2

Результаты кулонометрического определения V(IV) и Sn(II) в модельных растворах по реакции с электрогенерированными $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионами ($n = 5, P = 0.95$)

Аналит	Введено, мкг	Найдено, мкг	S_r
V(IV)	831	831 ± 5	0.006
	1164	1160 ± 8	0.007
	1662	1659 ± 12	0.007
Sn(II)	410	403 ± 5	0.012
	820	815 ± 7	0.009
	1640	1642 ± 10	0.006

Табл. 3

Результаты кулонометрического определения аскорбиновой кислоты и рутина в модельных растворах ($n = 5, P = 0.95$)

Определяемое соединение	Введено, мкг	Найдено, мкг	S_r
Аскорбиновая кислота	70	70 ± 2	0.023
	106	104 ± 4	0.028
Рутин	132	128 ± 3	0.018
	399	397 ± 3	0.010

Полученные результаты позволили использовать $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионы для определения восстановителей, в частности V(IV) и Sn(II) в модельных системах (табл. 2).

Большой интерес представляет возможность применения электрогенерированных при pH 7.0 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов для анализа органических соединений. Так, в качестве модельных соединений были выбраны аскорбиновая кислота и рутин. Однако в присутствии аналитов наблюдается отклонение от 100%-ной эффективности генерации титранта. Это, вероятно, связано с протеканием побочных реакций при этом значении кислотности среды, а также формой, в которой находится аналит при pH 7.0. Так, например, аскорбиновая кислота присутствует в виде как нейтральной молекулы, так и аниона. Кинетика реакций этих форм с $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионами отличается, что отражается на ходе титрования. Поэтому предложенный способ генерации $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов при pH 7.0 можно применять только в том случае, если аналитом являются неорганические восстановители.

Для определения органических соединений электрогенерацию следует проводить в щелочных средах, что и было подтверждено экспериментально.

Установлено, что в среде 2 М NaOH на платиновом аноде при плотностях тока 2–8 мА/см² окисление $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ до $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ идет со 100%-ным выходом по току, что согласуется с литературными данными [4]. В ходе эксперимента для генерации использовали 0.1 М $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в 2 М NaOH при плотности тока 5 мА/см².

Титрование стандартных растворов аскорбиновой кислоты и рутина проводили с биамперометрической индикацией конечной точки при $\Delta E = 200$ мВ. Результаты определения аналитов в модельных растворах представлены в табл. 3.

Таким образом, органический кулонометрический анализ с использованием $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов в качестве титранта при электрохимической генерации из $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионов возможен лишь в щелочных средах.

Summary

G.K. Ziyatdinova, A.M. Nizamova, A.I. Samigullin, H.C. Budnikov. Electrogenerated Hexacyanoferrate(III) Ions in Coulometric Analysis.

Electrochemical generation of hexacyanoferrate(III) ions as titrant in neutral media under conditions of constant-current coulometry has been investigated. The working conditions for 100% efficiency of the titrant generation have been found. The effect of the reagent concentration and current density have been evaluated. The application of electrogenerated hexacyanoferrate(III) ions for the determination of inorganic reducing agents as V(IV) and Sn(II) has been shown. Electrogeneration of hexacyanoferrate(III) ions for organic coulometric analysis should be performed in basic media, in particular from 0.1 M $K_4[Fe(CN)_6]$ in 2 M NaOH at current density 5 mA/cm². Microgram amounts of ascorbic acid and rutin in model solutions were determined with RSD < 0.03.

Key words: constant-current coulometry, hexacyanoferrate(III) ions, determination of reducing agents.

Литература

1. *Костромин А.И., Макарова Л.Л.* Электрохимическое поведение железного электрода в фосфорной кислоте и применение его в кулонометрическом анализе // Журн. аналит. химии. – 1974. – Т. 29, № 7. – С. 1294–1297.
2. *Костромин А.И., Макарова Л.Л., Ильина А.И.* Применение электрогенерированного железа(II) в гальванометрической кулонометрии // Журн. аналит. химии. – 1976. – Т. 31, № 2. – С. 240–243.
3. *Костромин А.И., Макарова Л.Л.* Анодное поведение железного электрода в комплексообразующих средах для применения в кулонометрическом анализе // Журн. аналит. химии. – 1977. – Т. 32, № 2. – С. 236–239.
4. *Зозуля А.П.* Кулонометрический анализ. – М.: Химия, 1968. – 160 с.
5. *Агасян П.К., Хамракулов Т.К.* Кулонометрический метод анализа. – М.: Химия, 1984. – 166 с.
6. *Костромин А.И., Абдуллин И.Ф., Бадретдинова Г.З., Ибрагимов Р.А.* Электрогенерация соединений железа в комплексообразующих средах для применения в кулонометрическом анализе // Журн. аналит. химии. – 1982. – Т. 37, № 12. – С. 2143–2146.
7. *Сонгина О.А., Захаров В.А.* Амперометрическое титрование. – М.: Химия, 1979. – 304 с.

Поступила в редакцию
22.09.08

Зиятдинова Гузель Камилевна – кандидат химических наук, ассистент кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *Ziyatdinovag@mail.ru*

Низамова Альфия Маратовна – студент кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Самигуллин Айдар Ильдусович – аспирант кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Будников Герман Константинович – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *Herman.Budnikov@ksu.ru*