На правах рукописи

ЕКЕЛЬЧИК ИРИНА ВЛАДИМИРОВНА

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ДОБАВОК

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск – 2003

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Томского государственного университета.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Марьянов Борис Михайлович

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, Гладышев Валерий Павлович
кандидат химических наук, Романенко Сергей Владимирович

Ведущая организация: Омский государственный университет

Защита состоится «21» мая 2003 года в 14^{30} часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 при Томском политехническом университете по адресу 634034, г. Томск, пр. Ленина, 30, ТПУ, 2 корпус, химико-технологический факультет).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Томского политехнического университета

Автореферат разослан «15 » апреля 2003 года

Ученый секретарь диссертационного
совета, к.х.н., доцент Т.М. Гиндуллина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Количественное определение химических форм нахождения элементов является *актуальной задачей* аналитической химии и относится к одному из наиболее трудных и наименее развитых её разделов - вещественному анализу. Потенциометрия обладает рядом достоинств, связанных с весьма простым аппаратурным оформлением независимо от разнообразия конкретных условий аналитических определений. Метод позволяет определять содержащиеся в растворе вещества в широком концентрационном интервале с использованием одной и той же аппаратуры при незначительном изменении методики измерения. При этом потенциометрические измерения могут проводиться как в стационарных условиях, так и в полевых.

Прямая потенциометрия, будучи наиболее простой по исполнению, обладает существенным недостатком, поскольку позволяет определить только свободные ионы, что требует постоянного контроля за величиной стандартного потенциала и близости химического состава анализируемой пробы и раствора сравнения. Часто состав либо неизвестен, либо изменяется от пробы к пробе. От указанных недостатков свободен потенциометрический метод, основанный на одно- или многоразовом введении в анализируемый раствор фиксированной добавки стандартного раствора определяемого иона. Варианты данного метода фигурируют в литературе под названиями - метод стандартной добавки (**МСД**) и метод многократной добавки (**ММД**). Эти доступные, простые и надёжные методы получили широкое распространение в ионометрическом анализе с использованием ионселективных электродов. Между тем в области редокс-потенциометрии нами встречено всего четыре работы с использованием **МСД**.

Исследования проводили по плановой теме кафедры аналитической химии ТГУ, поддержанной региональным грантом РФФИ Сибирь-98 №98-03-03050 «Теоретическое обоснование и разработка высокоэффективных методов химико-аналитического контроля водных сред и исследование закономерностей распределения вредных примесей металлов, углеводородов и их производных в объектах окружающей среды на территории Томской области» и грантом Минобразования РФ в области естественных наук «Теоретическое обоснование и разработка эффективных методов химико-аналитического контроля почв, торфов и придонных отложений» (1998-2000гг).

Целью настоящей работы является теоретическое обоснование, развитие и практическая реализация метода многократных добавок в редокс-потенциометрическом анализе для определения компонентов окислительно-восстановительных (**ОВ**) пар.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить **следующие задачи**:

- построить математическую модель потенциометрической кривой, регистрируемой в процессе многократных добавок стандартного раствора определяемого иона (как окислителя, так и восстановителя);

- преобразовать ее к линейной форме, позволяющей использовать стандартные процедуры регрессионного анализа для точечного и интервального оценивания содержания аналита по данным редокс-потенциометрических определений методом добавок;

- разработать вычислительный алгоритм реализации предлагаемого метода обработки данных при редокс-потенциометрическом анализе и составить программу его исполнения на ЭВМ;

- апробировать алгоритм на материале компьютерного эксперимента, полученного по методу Монте-Карло, и на данных анализа модельных растворов обратимых редоксипар пар Fe(III)/Fe(II), $2Hg^{2+}/Hg_2^{2+}$, $I_2/2I^-$; изучить возможность использования пары Fe(III)/Fe(II) для косвенного определения (по способу замещения) окислителей с необратимым редокспереходом;

- применить метод к анализу реальных объектов.

Новизна. Известный в ионометрическом анализе метод многократных добавок распространен на потенциометрический анализ окислительно-восстановительных систем. Дано математическое описание редокс-потенциометрической кривой, регистрируемой в процессе введения добавок стандартного раствора. Модель редокс-потенциометрической кривой ММД использована в линеаризованном виде для расчета концентрации аналита (окислителя или восстановителя) методом наименьших квадратов. Выявлены и оценены источники случайных и систематических погрешностей при редокс-потенциометрическом определении форм окисления элементов методом МД.

Практическая значимость исследований заключается в разработке простых, экспрессных и доступных методик анализа почв, минерала сидерита и подземных вод на содержание железа в двух- и трехвалентном состоянии, не требующих их предварительного разделения или перевода одной формы железа в другую.

На защиту выносятся следующие положения:

- математическое описание потенциометрических кривых при определении окислителей и восстановителей с обратимым редокспереходом методом многократных добавок стандартного раствора аналита и способы преобразования этих кривых в линейные характеристики;

- алгоритм расчета концентрации аналита на основе преобразования редокс-потенциометрической кривой в линейную регрессионную характеристику и программа его исполнения на ЭВМ;

- способ замещения необратимой редоксипары обратимой парой Fe(III)/Fe(II) при редокс-потенциометрическом определении окислителей с необратимым редокспереходом;

- представления об источниках и уровне случайных и систематических погрешностей редокс-потенциометрических определений методом стандартных добавок;

- рекомендации по химическому составу фонового электролита и выбору рабочего электрода при непрямом редокс-потенциометрическом анализе;

- методики анализа почв, минерала сидерита и подземных вод на содержание двух- и трехвалентного железа.

Апробация работы и публикации. Результаты исследований представлены на III Всероссийской конференции «Экоаналитика-98» с международным участием (Краснодар, 1998), Южно-Сибирской региональной научной конференции студентов и молодых ученых в Абакане (Красноярск, 1999), VI конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока-2000» (Новосибирск, 2000), региональной научно-практической конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2000), 14-й международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2000 (Москва, 2000), европейской конференции «EUROANALYSIS XI» (Лиссабон, 2000), 5-ой конференции Израильского общества по аналитической химии (Рамат-Ган, 2002). По материалам диссертации опубликовано 13 работ, в том числе 6 статей в отечественных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5-ти глав, заключения, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 112 страницах и включает 12 рисунков, 25 таблиц, список литературы из 117 наименований, 7 страниц приложений.

В первой главе проанализированы возможности и ограничения редокс-потенциометрии, в частности при анализе сложных объектов, приведены литературные данные по использованию метода добавок в потенциометрии, рассмотрены источники погрешностей в потенциометрии и описан метод Монте-Карло, использованный в диссертации для статистического моделирования потенциометрических кривых. Во второй главе описана математическая модель для редокс-потенциометрического определения компонентов ОВ пары методом многократных добавок. Третья глава посвящена статистическому моделированию редокс-потенциометрической кривой и апробации метода многократных добавок на материале компьютерного эксперимента. В четвертой главе представлены данные анализа модельных растворов обратимых редоксипар, изучена возможность использования пары Fe(III)/Fe(II) для косвенного определения окислителей с необратимым редоксипереходом, предложены методики анализа реальных объектов. В пятой главе исследованы источники погрешностей в редокс-потенциометрическом анализе по методу добавок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Математическая модель для определения компонентов окислительно-восстановительной пары методом многократных добавок

После введения в обратимую ОВ систему $\mathrm{Ox} + z\bar{e} \leftrightarrow \mathrm{Red}$, содержащую x_0 моль определяемой формы редоксипары, стандартной добавки x моль этой формы величина x/x_0 выразится уравнением

$$x / x_0 = \exp\left(\pm \frac{z}{\psi} \left(E - E_0 \right) \right) - 1 \ , \qquad (1)$$

где E_0 и E – нернстовские потенциалы системы до и после введения добавки стандарта, $\Psi = RT/F$. Это уравнение описывает в неявном виде редокс-потенциометрическую кривую ММД, причем знак «минус» выбирают при определении формы Red. Введением функциональной переменной $y = \exp\left(\pm \frac{z}{\psi} (E - E_0) \right) - 1$ уравнение (1) приводится к линейному виду

$$y = bx \ , \qquad (2)$$

где $b = 1/x_0$. Котангенс угла наклона прямой (2) численно равен содержанию в растворе определяемой формы редоксипары: $dx/dy = 1/b = x_0$.

Поскольку линейное преобразование искажает естественные статистические веса измерений, параметр b рассчитывают взвешенным методом наименьших квадратов (МНК), как коэффициент регрессии y на x, исходящей из начала координат:

$$\hat{b} = \frac{\sum w_i x_i y_i}{\sum w_i x_i^2} \ , \qquad (3)$$

где $\sum \equiv \sum_{i=1}^{k}$, k – число добавок стандартного раствора. Статистические веса w_i принимают обратно пропорциональными дисперсиями $s^2(y_i)$. Согласно закону распространения погрешностей после нормировки они имеют вид

$$w_i = \frac{\exp\left(\pm 2 z E_i / \psi \right)}{\sum \exp\left(\pm 2 z E_i / \psi \right)} \ , \qquad (4)$$

(в этой формуле знак «минус» выбирают при определении формы Ox.), и стандартное отклонение искомой величины выражается как $s(x_0) = \frac{s(\hat{b})}{\hat{b}^2}$. С учетом случайной погрешности при числе степеней свободы $f = k - 1$

искомое количество редоксиформы в растворе рассчитывают по следующему уравнению

$$x_0 = \frac{1}{\hat{b}} \pm t_P(f)\frac{s(\hat{b})}{\hat{b}^2} \qquad (5).$$

При определении восстановителя в анализируемый раствор целесообразно ввести избыток Ox-формой, поскольку в стандартной добавке восстановителя, незащищенного от воздействия кислорода воздуха, возможно присутствие Ox-формы. Предлагаемая модель потенциометрической кривой ММД адекватна при условии, что изменением ионной силы и диффузионного потенциала раствора при введении добавок стандарта можно пренебречь.

Для определения окислителей с необратимым ОВ переходом применяют метод замещения: к анализируемому раствору добавляют в избытке подходящий восстановитель с обратимым ОВ переходом и после завершения реакции определяют образовавшуюся окисленную форму вспомогательного реагента при помощи добавок ее стандартного раствора. Для реализации вычислительный алгоритма метода составлена программа в записи на языке Pascal.

Статистическое моделирование редокс-потенциометрической кривой и апробация метода МД на материале компьютерного эксперимента

Предлагаемый подход к определению форм нахождения элемента в различных состояниях окисления апробирован на потенциометрических кривых метода МД, полученных по методу Монте-Карло для ОВ системы Fe(III)-Fe(II) в диапазоне погрешностей измерения электродного потенциала (σ_E) от 0,1 до 5 мВ при различных концентрационных соотношениях компонентов ОВ пары. Систему моделировали при следующих значениях параметров: объем анализируемой пробы раствора 50 мл; концентрация стандартного раствора определяемого иона 0,1 М; объем текущей добавки 2 мл.

На рис.1 в качестве примера представлены первичные и линеаризованные потенциометрические данные, моделированные для ОВ пары Fe(III) и Fe(II). Котангенс угла наклона прямой *1* - $dx/dy = x_0\left(Fe^{3+}\right) = (0{,}506 \pm 0{,}008)$ ммоль, прямой *2* – $dx/dy = x_0\left(Fe^{2+}\right) = (0{,}497 \pm 0{,}007)$ ммоль. Погрешность определений составляет +1,2 и –0,6 % для железа (III) и железа (II) соответственно. В обоих случаях коэффициент корреляции регрессии *y* на *x* $r = 0{,}9994$.

Результаты параллельных определений железа (II) показывают (табл. 1), что их точность зависит от воспроизводимости измерения потенциала, а также от соотношения концентраций определяемой формы редоксипары в

анализируемом и стандартном растворах. Причем погрешности определений уменьшаются с ростом этого соотношения в пользу стандартного раствора. Если его концентрация превышает концентрацию аналита в 10 и более раз (все блоки таблицы, за исключением 5-го), то при $\sigma_E < 5$ мВ погрешность

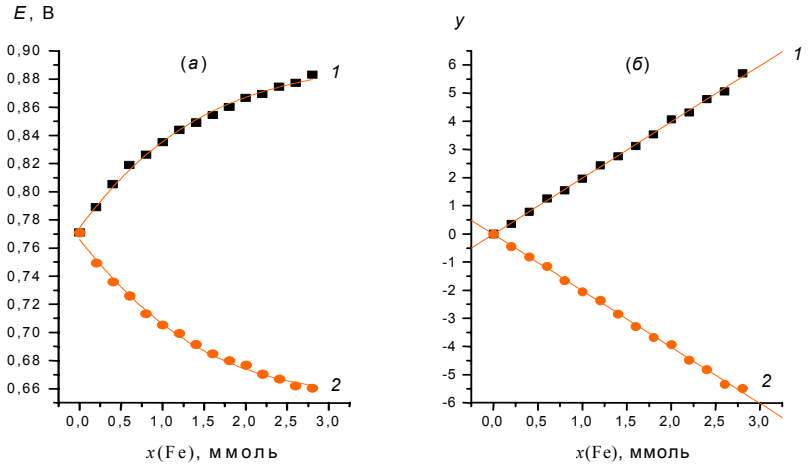

Рис.1. Кривые зависимости потенциала редокс-системы Fe(III)-Fe(II) от количества добавленной формы железа (*а*) и графики их линеаризации (*б*)
(содержание определяемой формы железа 0,500 ммоль; σ_E = 1 мВ; k = 14; ϑ = 0,059):
кривая *1*, прямая *1* – определение Fe(III);
кривая *2*, прямая *2* – определение Fe(II).

среднего в серии из 5 параллельных определений не больше 3 % , а величина $s_r \le 0{,}03$.

Значительное ухудшение воспроизводимости определений при близких концентрациях анализируемого и стандартного растворов объясняется «потерей точности» при расчете разности двух приближенных чисел E_0 и E, когда она мала по сравнению с самими числами. Уменьшение ее величины при сближении концентраций анализируемого и стандартного растворов демонстрирует рис. 2. С другой стороны, величина $E_0 - E$ выступает в качестве аналитического сигнала и ее уменьшение снижает информативность потенциометрической кривой ММД, что ухудшает характеристики определений. На рис. 3 представлены графики зависимости случайной погрешности (доверительного полуинтервала) $\delta = (\Delta\bar{x}_0 / \bar{x}_0) \times 100$ % от числа добавок стандарта k и величины σ_E при определении железа (III). Каждая точка графика рассчитана по 5 параллельным наблюдениям.

Таблица 1 Результаты определения железа (II) в присутствии равных количеств железа (III) методом МД по данным компьютерного эксперимента (k = 24; n = 5; P = 0,95)

№	Взято Fe(II), мг/л	σ_E, мВ	Найдено Fe(II), мг/л	Погрешность	
				ε, %	s_r
1	0,56	1	0,560±0,0008	0,0	0,0012
		5	0,570±0,020	1,7	0,028
2	5,6	1	5,60±0,03	0,0	0,004
		5	5,59±0,10	0,18	0,014
3	56	1	56,0±0,15	0,0	0,002
		5	57,2±0,7*	2,1	0,010
4	560	1	562±3	0,36	0,004
		5	560±12	0,0	0,017
5	5600	1	5640±80	0,7	0,011
		5	5870±250*	4,8	0,034

Как видно, функция регрессии δ на σ_E линейна, а ее угловой коэффициент, как и следовало ожидать, возрастает с уменьшением массива обрабатываемых точек. Согласно рассчитанным зависимостям $\delta - \sigma_E$, в серии из 5 параллельных определений случайная погрешность σ_E = 2 мВ приводит к погрешностям среднего результата, составляющим 0,4; 0,2 и 0,1 % при 5,10 и 24 добавках стандартного раствора аналита соответственно.

Из табл.1 видно также, что положительные погрешности в оценках определяемых содержаний явно преобладают. По-видимому, это объясняется смещением МНК-оценок параметров при обработке линеаризованных зависимостей, что в

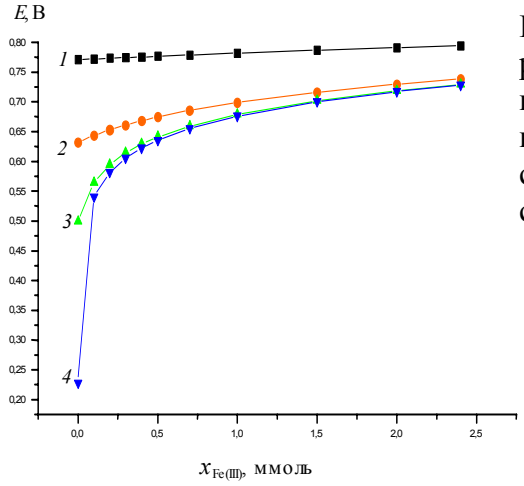

Рис. 2. Зависимость потенциала редокс-системы Fe (III) – Fe (II) от количества добавленной формы Fe(III) при различных концентра-ционных соотношениях анализи-руемого и стандартного (0,1 М) раст-воров:

кривая *1*- $c_{Fe(III)} = 1\times10^{-1}$ М;
кривая *2* - $c_{Fe(III)} = 1\times10^{-2}$ М;
кривая *3* - $c_{Fe(III)} = 1\times10^{-3}$ М;
кривая *4* - $c_{Fe(III)} = 1\times10^{-5}$ М.

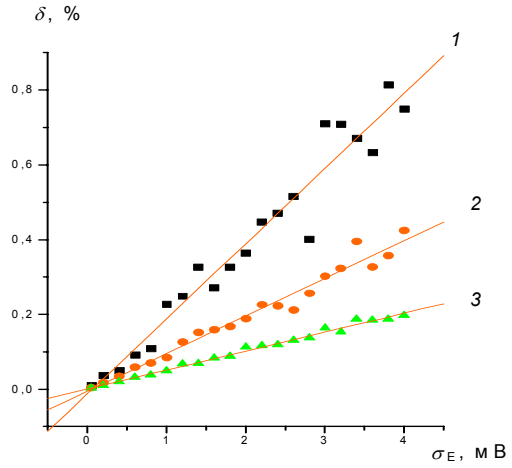

Рис.3. Зависимость погрешности редоксметрических определений методом МД от случайной погрешности измерения потенциала (n = 5; P = 0,95):
прямая *1* - k = 5;
прямая *2* - k = 10;
прямая *3* - k = 24.

случае низкой воспроизводимости измерений σ_E (в табл.1 они помечены звездочками) может приводить к одностороннему выходу результатов определений за пределы доверительного интервала. Смещение оценки определяемого содержания усиливается с ухудшением воспроизводимости измерений потенциала (рис. 4). Однако даже в случае таких больших отклонений как σ_E = 5 мВ, смещение результата анализа в серии из 5

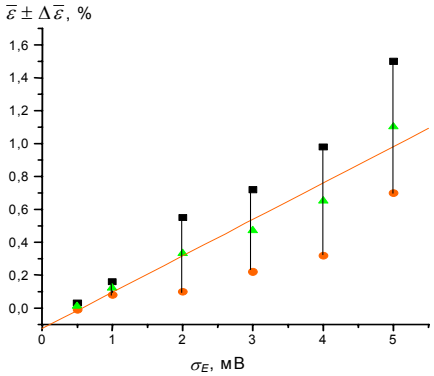

Рис. 4. Влияние случайной погрешности измерения потенциала σ_E на смещение точечных и интервальных оценок определяемых содержаний Fe(II).

параллельных определений не превышает 1,5 %, а при σ_E 2 мВ составляет не более 0,6 %.

Анализ модельных растворов и реальных объектов

Аппаратура, применяемые реактивы и методика эксперимента. Потенциометрические измерения выполняли на цифровом иономере И-135, используя электроды платиновый ЭПВ-1, стеклянный ЭО-01, золотой массивный или золотой тонкопленочный в паре с хлоридсеребряным

электродом сравнения ЭВЛ-1М3. Для добавок Fe(II) и Fe(III) использовали растворы соли Мора и железо-аммонийных квасцов. Стандартный раствор соли Мора готовили по точной навеске реактива и периодически контролировали его концентрацию потенциометрическим титрованием перманганатом калия. Раствор квасцов стандартизовали, восстанавливая Fe(III) до Fe(II) металлическим цинком и титруя перманганатом калия. Ионную силу поддерживали введением в анализируемый и стандартный растворы HCl или ее смеси с KCl в расчете 1 М и 0,1 М соответственно. В ходе анализа аликвотную часть 25 – 100 мл раствора ОВ пары помещали в потенциометрическую ячейку и считывали начальное значение электродного потенциала. Затем в раствор добавляли из бюретки 6 – 12 порций стандартного раствора определяемой формы редоксипары, каждый раз перемешивая раствор магнитной мешалкой и регистрируя устойчивые показания иономера в режиме измерения э.д.с. Полученные данные «потенциал электрода (В) – количество добавленного компонента ОВ пары (моль)» обрабатывали на компьютере с помощью программы LINPOT, реализующей вычислительный алгоритм предлагаемого метода. Использовали реактивы квалификаций х. ч. и ч. д. а.

Анализ модельных растворов

Определение железа(III) в присутствии железа(II). По данным анализа серии растворов с различным соотношением Fe(III):Fe(II) (табл.2) погрешность ε, характеризующая точность определений Fe(III), не превышает 5 %. Величина s_r колеблется в пределах от 0,014 до 0,08. Редокс-потенциометрическое определение малых содержаний Fe (III) (на уровне $n \cdot 10^{-5}$ М) становится возможным благодаря тому, что нернстовский потенциал зависит от соотношения концентраций компонентов ОВ пары, а не от отдельно взятой концентрации определяемого иона. В случае растворов с высоким содержанием аналита (≥ 0,01 М) возникают затруднения с поддержанием ионной силы.

Таблица 2 Результаты определения Fe(III) в присутствии 0,05 М Fe(II) (фон – 0,1 М HCl и 1 М KCl; $n = 5$; $P = 0,95$)

Взято Fe(II),		Найдено Fe(II),	Погрешность	
мг	моль/л×10^3	мг	ε, %	s_r
52,2	35,9	51 ± 7	-2,3	0,11
18,0	12,6	18,2 ± 0,6	1,1	0,026
9,50	6,79	9,80 ± 0,15	3,2	0,006
4,73	3,38	4,75 ± 0,01	0,4	0,001
2,65	1,89	2,80 ± 0,01	5,7	0,001

Определение железа(II) в присутствии железа(III). При определении Fe (II) в интервале концентраций $1,9 \times 10^{-3}$ – $1,3 \times 10^{-2}$ М (табл. 3) величина s_r находится в пределах 0,001– 0,025, а погрешность ε не превышает 6 %. Как

и при определении Fe(III), обращает на себя внимание тенденция к повышению воспроизводимости определений при понижении концентрации раствора аналита, чему дано объяснение при анализе результатов компьютерного эксперимента.

Таблица 3 Результаты определения Fe(II) в присутствии 0,1 М Fe(III) (фон – 0,1 М HCl и 1 М KCl; $n = 5$; $P = 0,95$)

Взято Fe(III),		Найдено Fe(III), мг	Погрешность	
мг	моль/л×10^4		ε, %	s_r
0,16	0,575	0,16 ± 0,006	0	0,04
0,78	2,81	0,79 ± 0,07	1,2	0,08
1,57	5,62	1,49 ± 0,03	-5,1	0,014
2,35	8,42	2,24 ± 0,08	-4,7	0,03
3,13	11,2	3,00 ± 0,10	-4,2	0,03
3,92	14,0	3,75 ± 0,15	-4,3	0,03

Определение Fe(III) и Fe(II) в модельной водопроводной воде. Для моделирования состава водопроводной воды с различным содержанием Fe(III) и Fe(II) в воду, отобранную из-под крана, вводили фиксированные количества форм Fe(III,II) с добавлением HCl и KCl. При введении малых количеств Fe(II) воду предварительно деаэрировали пропусканием тока азота для предотвращения окисления Fe(II) кислородом воздуха. По данным анализа в диапазоне содержаний $1\cdot10^{-4}$ – $1\cdot10^{-3}$ М Fe(II) и $5\cdot10^{-4}$ – $1\cdot10^{-2}$ М Fe(III) погрешность определений $\varepsilon \leq 30$ % ; величина s_r колеблется от 0,0024 до 0,01.

При содержании Fe(III, II) на уровне $n\cdot10^{-5}$ М воду предварительно концентрировали пропусканием через катионит КУ-2-8. В случае воды с содержанием $2\cdot10^{-5}$ М Fe(II) найдено: $(2,0\pm0,6)\cdot10^{-5}$ М потенциометрически и $(1,90\pm0,08)\cdot10^{-5}$ М спектрофотометрически с орто-фенантролином.

Определение ртути(II). Как видно, из табл. 4, в диапазоне концентраций от $5\cdot10^{-5}$ до $2\cdot10^{-4}$ М Hg(II) погрешность ε находится в пределах от 8 до 37 %, величина s_r колеблется от 0,2 до 0,7. На результаты определений оказывает большое влияние концентрация HNO_3. В присутствии 0,6 М HNO_3 погрешность ε достигает 30 % и более. Оптимальной средой является 0,3 М HNO_3. Попытки определить по предлагаемому методу ртути(I) не дали результатов, по-видимому, из-за особенностей строения частицы Hg_2^{2+}.

Определение иодида. Модельный и стандартный растворы иодида готовили из фиксанала KI. Ионную силу в растворах выравнивали введением 1 М KCl и 0,1 М H_2SO_4 (или $HClO_4$) с добавлением аскорбиновой кислоты или $Na_2S_2O_3$ для предупреждения окисления иодид-иона кислородом воздуха. Результаты определений представлены в табл.5 в сопоставлении с результатами ионометрического анализа, полученными с использованием градуировочного графика для ИСЭ фирмы «Pungor». Как видно, предлагаемый метод дает возможность определять иодид-ионы в растворе

Таблица 4 Результаты определения Hg(II) (фон – 0,3 М HNO_3 и 1 М KNO_3; n =3; P = 0,95)

Объем аликвоты, мл	Введено Hg(II), моль/л	Найдено Hg(II), моль/л	Погрешность	
			s_r	ε
25	$2{,}27\times10^{-4}$ $4{,}6\times10^{-5}$	$(2{,}1\pm1{,}8)\times10^{-4}$ $(6{,}1\pm1{,}5)\times10^{-5}$	0,7 0,6	-8 33
50	$2{,}27\times10^{-4}$ $4{,}6\times10^{-5}$	$(2{,}4\pm1{,}8)\times10^{-4}$ * $(2{,}9\pm1{,}6)\times10^{-5}$	0,2 0,6	8 -37

∗ n = 2.

Таблица 5 Результаты определения иодид-иона редокс-потенциометрическим (РПТ) и ионометрическим (ИСЭ) методами (фон – 0,1 М $HClO_4$ и 1 М KCl; n = 3; P = 0,95)

Введено I^-, моль/л	РПТ			ИСЭ	
	Найдено I^-, моль/л	Погрешность		Найдено I^-, моль/л	ε, %
		s_r	ε, %		
4×10^{-5}	$(4{,}8\pm0{,}6)\times10^{-5}$	0,05	20	$3{,}1\times10^{-5}$	–22
5×10^{-6}	$(6{,}9\pm1{,}6)\times10^{-6}$	0,09	40	Не определяется	-
5×10^{-7}	$(5{,}5\pm1{,}4)\times10^{-7}$	0,10	10	Не определяется	-

при их содержании вплоть до $5\cdot10^{-7}$ М с $s_r \le 0{,}1$.

Определение хрома(VI). Ввиду необратимости ОВ пары Cr(VI)/Cr(III) форму Cr(VI) определяли способом замещения, добавляя к анализируемому раствору дихромата калия в избытке соль Мора в качестве восстановителя. Образовавшееся в эквивалентном количестве Fe(III) определяли по методу МД. Как видно из табл. 6, величина s_r в интервале концентраций дихромата $6\cdot10^{-5}$ – $4\cdot10^{-3}$ М колеблется от 0,02 до 0,12, а оптимальный для их определения диапазон ($\varepsilon \le 3$ %) лежит в пределах $5\cdot10^{-4}$ – $2\cdot10^{-3}$ М.

Таблица 6 Результаты определения Cr(VI) (фон – 0,1 М HCl и 1 М KCl; n = 5; P = 0,95)

Введено Cr(VI),		Найдено Cr(VI), мг/л	Погрешность	
мг/л	М×10^3		ε, %	s_r
20,5	7,9	17,2±2,0	-16	0,10
10,3	3,96	9,9±1,6	-3,9	0,12
5,15	1,98	5,3±0,4	2,9	0,05
2,58	1,00	2,55±0,10	-1,2	0,05
1,29	0,50	1,27±0,05	-1,6	0,04
0,64	0,25	0,83±0,02	29	0,02
0,16	0,06	0,20±0,01	28	0,02

Анализ реальных объектов на содержание Fe(III) и Fe(II)

Подземные воды. При анализе подземных вод, отобранных из скважин в поселках Богашево и Орловка Томской области, на содержание Fe(II) и Fe(III) величина $s_r \leq 0{,}023$, а испытание методики анализа по способу «введено - найдено» дает основание рассматривать полученные результаты как не содержащие систематической погрешности, за исключением случая определения Fe(II) в воде п. Богашово (табл. 7). Тем самым, предлагаемый метод пригоден для аналитического контроля подземных и других питьевых вод на соответствие их санитарной норме по содержанию общего железа (≤50 мг/л).

Таблица 7 Результаты определения Fe(II,III) в подземной воде (объем пробы 100 мл; фон – 0,1 М HCl и 1 М KCl; $P = 0{,}95$)

Точка пробо-отбора	Аналит	Содержание аналита *, мг/л	s_r	Введено, ммоль	Найдено**, ммоль
п. Орловка	Fe(III)	24±2	0,009	0,23	0,21±0,03
	Fe(II)	296±10	0,004	0,83	0,84±0,05
п.Богашево	Fe(III)	6,5±0,7	0,01	0,23	0,25±0,13
	Fe(II)	1,9±0,4	0,023	0,083	0,058±0,014

* По данным 2-х параллельных определений.
** По данным 3-х параллельных определений.

Минерал «сидерит». Навеску 1,5 - 2,5 г образца сидерита растворяли в 25 мл конц. H_2SO_4, переводили в мерную колбу вместимостью 500 мл и доводили объем дистиллированной водой до метки.

Найдено, что в анализируемом образце сидерита содержится (48 ± 6)% Fe(II) и (3,08 ± 0,08)% Fe(III) (табл.8), s_r равна 0,12 и 0,006 соответственно. Величина s_r , характеризующая общий разброс внутрисерийных параллельных определений, составляет 0,04 и 0,025 для Fe(II) и Fe(III) соответственно. Общее содержание железа в сидерите найдено равным (51 ± 6) %. По данным гравиметрического анализа (определение Fe в виде Fe_2O_3) оно составляет (46 ± 1) %. С надежностью $P = 0{,}95$ можно сделать вывод об отсутствии систематического расхождения между результатами предлагаемого и гравиметрического методов анализа. Длительность потенциометрического анализа не превышает 30 мин.

Таблица 8 Результаты анализа сидерита на содержание Fe(II) и Fe(III) (фон – 0,1 М HCl и 1 М KCl; $n = 5$; $P = 0{,}95$)

Аналит	Найдено, %	s_r	Аналит	Найдено, %	s_r
Fe(II)	50,6 ± 1,9	0,03	Fe(III)	3,06 ± 0,08	0,02
	45,5 ± 2,5	0,05		3,10 ± 0,10	0,03
	49,0 ± 3,1	0,05			

Анализ кислотных вытяжек почв. Для анализа навеску 20 г образца почвы заливали 500 мл 0,5 М HCl, суспензию перемешивали и оставляли на два дня. Экстракт отделяли декантированием и проводили определение валентных форм Fe. Как видно из табл. 9, величина s_r колеблется от 0,03 до 0,05 и от 0,07 до 0,17 при содержании в почве 0,5 – 4 % железа (III) и 0,1– 0,5 % железа (II) соответственно. Проверка правильности результатов определений методом удвоения и добавок показала отсутствие систематических погрешностей за исключением определения Fe(III) в образце 1.

Таблица 9 Результаты определения Fe(II) и Fe(III) в кислотных вытяжках почв (фон – 0,1 М HCl и 1 М KCl; n = 3 – 6; P = 0,95)

Номер	Аналит	Найдено,		s_r
		мг/г образца	ммоль/л	
1	Fe(II) Fe(III)	1,3±0,4 9,0±0,6	0,96±0,11 6,4±0,4	0,1 0,03
2	Fe(II) Fe(III)	5,2±0,4 40,4±3,5	3,7±0,3 28,9±2,5	0,07 0,05
3	Fe(II) Fe(III)	1,19±0,20 6,3±0,3	0,85±0,14 4,5±0,2	0,16 0,04
4	Fe(II) Fe(III)	0,70±0,10 5,03±0,13	0,50±0,07 3,59±0,09	0,17 0,04

Определение примеси Fe(III) в растворе соли Мора. Как видно из табл. 10, содержание Fe(III) в 0,001 М растворе соли Мора, незащищенного от воздействия кислорода воздуха, постепенно увеличивается, достигая через 7 суток ~2,2 мг/л. Определение Fe(III) по разности между суммарным содержанием Fe, найденным гравиметрически, и содержанием Fe(II) по данным перманганатометрического титрования, подтверждает правильность определений по предлагаемому методу.

Таблица 10 Изменение содержания Fe(III) в 0,001 М растворе соли Мора во времени (фон – 0,1 М HCl и 1 М KCl; n = 3; P = 0,95)

День определения после приготовления раствора	Содержание Fe(III), мг/л
1 2 7	1,3 ± 0,3 1,4 ± 0,3 2,2 ± 0,3

Попытки потенциометрического определения компонентов ОВ пар Ce(IV)/Ce(III), Co(III)/Co(II) не привели к удовлетворительным результатам. Если выстроить исследованные ОВ пары по значениям стандартных потенциалов: $I^{0,1-}$ (+0,536) – $Fe^{3+,2+}$ (+0,771) – $Hg^{2+,1+}$ (+0,907) – $Ce^{4+,3+}$(+1,74) –

$Co^{3+,2+}$(+1,95) , то можно сделать вывод, что возможность определений по предлагаемому методу зависит от ОВ свойств пары. Пары, обладающие сильными окислительными свойствами нельзя анализировать данным методом с удовлетворительной погрешностью. Причиной этому может быть неустойчивость равновесия в растворе между компонентами редоксипары сильных окислителей.

Источники погрешностей редокс-потенциометрических определений

Рассмотрены источники систематических погрешностей результатов редокс-потенциометрических определений методом многократных добавок.

Влияние диффузионного потенциала. После каждой добавки стандарта концентрация аналита в растворе возрастает, что приводит к изменению жидкостного соединительного потенциала. Введение в раствор аналита фонового электролита с большой подвижностью ионов (KCl) является обычным приемом для поддержания постоянства данного потенциала. Необходимо также добавлять KCl в стандартный раствор в той же концентрации, что и в раствор аналита.

Влияние ионной силы (μ). Значимость этого фактора изучали на примере системы Fe(III) – Fe(II) введением в анализируемый и стандартный растворы KCl в диапазоне μ от 0,1 до 2. Установлено, что в случае $5 \cdot 10^{-4}$ М растворов аналита погрешность ε в большинстве случаев составляет от 3 до 32 % во всем исследованном диапазоне μ. При низких концентрациях аналита влияние μ на результаты определений резко усиливается (рис. 4), при этом

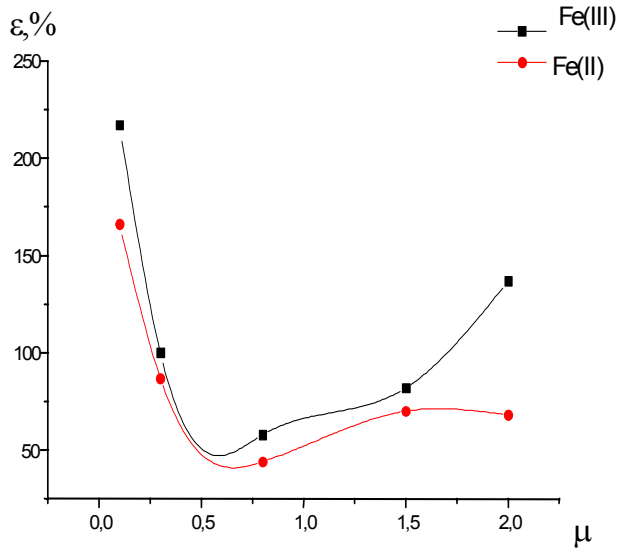

Рис. 4. Зависимость погрешности результатов определения ионов Fe(III,II) от ионной силы раствора при концентрации аналита $5 \cdot 10^{-4}$ М.

независимо от концентрации график зависимости ε - μ проходит через минимум. В случае $5 \cdot 10^{-4}$ М растворов погрешности ε минимальны при $\mu \cong 0{,}8$.

Влияние процессов комплексообразования. На основе обработки по предлагаемому методу потенциометрических кривых МД, рассчитанных с помощью программы NERNSTCOM с учетом закомплексованности компонентов ОВ пары анионами фонового электролита, установлено, что в случае образования комплексов простейшего состава основным источником возникающей погрешности определений является различие в прочности образующихся комплексов OxL и RedL. Погрешность проявляется уже при разности констант устойчивости на 1 порядок и может достигать 200 %. При образовании комплексов средней прочности (lgK от 3 до 5) ее можно снизить введением многократного избытка комплексанта. Для более прочных комплексов влияние различия в константах устойчивости на результаты определений ослабевает, что приводит, в конечном счете, к приемлемой погрешности. Однако при этом низкие равновесные концентрации определяемых ионов могут быть недоступны потенциометрическому определению, что согласуется с практикой ионометрического анализа.

Аналогичным образом были рассчитаны погрешности определений с учетом ступенчатого комплексообразования компонентов ОВ пары Fe(III)/Fe(II) с хлорид- и ацетат-ионами. Для ацетатных фонов наблюдается соответствие расчетных и экспериментальных данных. В практической работе (табл.11) такие сильные комплексанты, как EDTA, оксалат-ион, понижают равновесные концентрации определяемых ионов железа до уровня, недоступного обнаружению потенциометрическим методом. Наилучшие результаты при определении Fe(III)/Fe(II) получены при использовании $HClO_4$ или HCl как фонового электролита.

Таблица 11 Результаты определения Fe(II) и Fe(III) в присутствии различных комплексантов (n =3; P = 0,95)

Анализ	Комплексант (L)	$\lg K_i^*$	Введено, $c\times10^4$, М	Найдено, $c\times10^4$, М	Погрешность	
					s_r	ε, %
Fe(II)	Перхлорат	-	2,5	2,5±0,4	0,06	0
	0,1 М хлорид	$0{,}4_2$	2,5	3,10±0,13	0,019	25
	0,5 М сульфат	$2{,}3_1$	2,5	4,4±0,08	0,13	76
	0,004 М ацетат	$8{,}3_3$	1	0,43±0,08	0,2	-57
	1 М оксалат	$5{,}2_3$	1	-		-
	0,2 М EDTA	$14{,}2_1$	1	-		-
Fe(III)	Перхлорат	$0{,}9_1$	2,5	2,9±0,4	0,05	16
	0,1 М хлорид	$1{,}1_3$	5	5,9±0,4	0,025	19
	0,5 М сульфат	$5{,}3_2$	5	15±0,9	0,04	200
	0,004 М ацетат	$8{,}7_3$	1	1,30±0,15	0,18	30
	1 М оксалат	$20{,}2_3$	1	-	-	-
	0,2 М EDTA	$24{,}2_1$	1	-	-	-

∗ i – Координационное число комплексообразователя.

Влияние материала электродов. При определении валентных форм железа с использованием различных электродов (Pt-ЭПВ-1, стеклянный ЭО-01, Au-массивный и Au пленочный) наилучшие результаты получены для Pt-электрода.

ВЫВОДЫ

1. Предложен хемометрический подход к анализу ОВ систем методом добавок на основе преобразования потенциометрической кривой в линейную регрессионную характеристику, котангенс угла наклона которой с точностью метода наименьших квадратов численно равен содержанию определяемой формы ОВ пары. Дано математическое описание потенциометрических кривых, регистрируемых в процессе многократных добавок стандартного раствора в обратимую ОВ систему как окисленной, так и восстановленной формы элемента. Разработан вычислительный алгоритм обработки потенциометрических данных по предлагаемому методу и составлена реализующая его компьютерная программа LINPOT на языке Pascal. Получено уравнение для расчета содержания определяемого иона по двум добавкам стандарта.

2. Вычислительный алгоритм апробирован на потенциометрических кривых, смоделированных для пары Fe(III)-Fe(II) по методу Монте-Карло. Получены зависимости, позволяющие оценить погрешности редокс-потенциометрических определений при заданной случайной погрешности измерения потенциала и разном числе добавок стандарта. Выявлено статистически значимое смещение оценок определяемых содержаний вследствие линейного преобразования потенциометрической зависимости.

3. Оценены характеристики редокс-потенциометрических определений методом добавок по данным, полученным при анализе модельных растворов обратимых ОВ пар Fe(III)/Fe(II), 2Hg(II)/Hg_2(II), I_2/2I^- с использованием Pt-электрода. При содержании $4\cdot10^{-3}$ - $1\cdot10^{-4}$ М Fe(II) и $1\cdot10^{-2}$ – $2{,}5\cdot10^{-4}$ М Fe(III) величина стандартного отклонения результатов определений s_r находится в пределах от 0,001 до 0,08. При анализе водопроводной воды, обогащенной $1\cdot10^{-2}$ - $5\cdot10^{-4}$ М Fe(III) и $4\cdot10^{-3}$ - $1\cdot10^{-4}$ М Fe(II), величина s_r изменяется от 0,0024 до 0,01. В диапазоне концентраций иодид-иона $4\cdot10^{-5}$ - $5\cdot10^{-7}$ М величина s_r равна 0,05 – 0,10. При содержании $2\cdot10^{-4}$ – $5\cdot10^{-5}$ М Hg(II) в присутствии 0,3 М HNO_3 величина s_r колеблется от 0,2 до 0,7. Установлено, что увеличение числа добавок свыше 6 – 7 не дает ощутимого выигрыша в точности результатов анализа. Попытки определить методом добавок сильные окислители (Ce(IV), Co(III)), а также Hg(I) не дали достоверных результатов.

4. На примере Cr(VI) показана возможность редокс-потенциометрического определения окисленной формы необратимой ОВ пары методом ее замещения обратимой парой при добавлении избытка соли Мора с последующим определением железа (III). В интервале концентраций

дихромата $6 \cdot 10^{-5}$ - $4 \cdot 10^{-3}$ М величина s_r колеблется от 0,016 до 0,12. Оптимальный диапазон определяемых содержаний – $(0,5 – 2) \cdot 10^{-3}$ М.

5. Изучено влияние на результаты редокс-потенциометрических определений возможных источников систематических погрешностей: ионной силы раствора, процессов комплексообразования, материала электродов (платиновый ЭПВ-1, стеклянный ЭО-01, золотой массивный, золотой пленочный) и pH среды. Для снижения уровня погрешностей при определении Fe(III,II) и предотвращения гидролиза рекомендовано вводить в анализируемый и стандартный растворы такой фоновый электролит ($HClO_4$ или HCl), анионы которого являются слабыми комплексантами, а в качестве рабочего электрода использовать платиновый.

6. Разработаны простые и экспрессные методики редокс-потенциометрического анализа кислотных вытяжек почв, минерала «сидерит» и подземных вод на содержание валентных форм железа. При содержании в кислотных вытяжках почв 0,5 – 4 % Fe(III) и 0,1 – 0,5 % Fe(II) величина s_r колеблется от 0,03 до 0,05 и от 0,07 до 0,17 соответственно. При определении Fe(III) и Fe(II) в сидерите она составляет соответственно 0,025 и 0,04; длительность анализа не превышает 30 мин. Методика анализа подземных вод пригодна для их контроля на соответствие санитарной норме по содержанию общего железа. Величина s_r составляет 0,01 при определении Fe(III) и 0,004 – 0,023 при определении Fe(II).

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. *Марьянов Б.М., Екельчик И.В.* Хемометрический подход к непрямому потенциометрическому определению компонентов окислительно-восстановительной пары // Журн. аналит. химии. – 2001.–Т. 56, № 7. – С. 714 -720.

2. *Екельчик И.В., Марьянов Б.М.* Потенциометрическое определение двух- и трехвалентного железа в подземных водах // Аналитика и контроль.–2000.– Т.4, № 5.– С. 466- 469.

3. *Екельчик И.В., Марьянов Б.М.* Потенциометрическое определение ртути(II) методом многократных добавок // Полифункциональные материалы: Сб. статей. –Томск: Изд-во Том. ун-та, 2001. – С.88 - 90.

4. *Киселева М.А., Екельчик И.В., Семенникова О.А.* Ионообменное концентрирование Fe(III,II) при анализе воды потенциометрическим методом // Химия редких и редкоземельных элементов и современные материалы: Сб. статей.–Томск: Изд-во Том. ун-та, 2001.– С. 127-128.

5. *Екельчик И.В., Марьянов Б.М., Христенко Т.М.* Погрешности в редокс-потенциометрическом анализе методом добавок // Вопросы химии и химического материаловедения: Сб. статей. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002.– С. 58- 68.

6. *Екельчик И.В.* Редоксметрическое определение форм нахождения железа в почвах методом многократных добавок // Материалы III Южно-

Сибирской рег. науч. конф. студентов и молодых ученых в Абакане, 17-19 ноября 1999. – Красноярск, 2000. – С. 116 - 117.

7. *Марьянов Б.М., Екельчик И.В.* Линейный регрессионный анализ потенциометрических данных при определении компонентов обратимой редоксипары методом многократных добавок // Тр. VI конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока-2000», 21 – 24 ноября 2000. – Новосибирск: ПУИО Ин-та катализа СО РАН, 2000. - С. 221- 222.

8. *Екельчик И.В., Марьянов Б.М.* Применение линейной регрессии при непрямом потенциометрическом определении форм окисления элементов в объектах окружающей среды // Тр. рег. науч.-практ. конф. «Полифункциональные химические материалы и технологии», 9-10 ноября 2000. -Томск: Изд-во Том. ун-та, 2000. - С.96.

9. *Екельчик И.В., Марьянов Б.М.* Определение компонентов обратимой окислительно-восстановительной пары методом непрямой потенциометрии // Успехи в химии и химической технологии. Вып.14: Тез. докл. 14-й Межд. конф. молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2000, декабрь 2000. –М.: Изд-во РХТУ, 2000. – С. 69.

10. *Mar'yanov B., Ekeltchik I.* About influence of number of the standard additives on accuracy of redox-potentiometric determination // The 5th Conference of the Israel Analytical Chemistry Society, 20 February 2002. – Ramat-Gan, 2002. – P. 2.

11. *Ekeltchik I.V*. Mathematical model for the determination of components of redox couple by the method of multiple standard additives // Europ. Conf. on Anal. Chem «EUROANALYSIS XI», 3-9 September 2000. – Lisbon, 2000. – P. 71.

12. *Марьянов Б.М., Екельчик И.В.* Математическая модель для определения компонентов окислительно - восстановительной пары методом многократных добавок // Тр. III Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-98» с межд. участием, 20 – 25 сентября 1998. – Краснодар: ПОП Кубанск. ун-та, 1998. – С.143.

13. *Mar'yanov B., Ekeltchik I.* Linear regression analysis of potentiometric data for determination of components of redox couple by the method of multiple standard additions // The 4th Conf. of the Israel Analytical Chemistry Society «Analiza-2001», 24 -25 January 2001.– Tel-Aviv, 2001. – P. 10.