

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ЭКСПРЕССНОЙ УСТАНОВКИ ТИТРА НЕСТАБИЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ СРАВНЕНИЯ

Т.В. Скиба, Н.С. Борисова, Н.Ф. Захарчук

*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В.
Николаева Сибирского отделения РАН
630090, г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 3
nzak@niic.nsc.ru*

Поступила в редакцию 3 августа 2011 г.

Разработаны основные принципы и практика инверсионно-вольтамперометрического титрования по двум точкам для экспрессной установки титра нестабильных образцов сравнения органических тиолов, неорганических сульфидов, хлороводородной кислоты и йодида калия. В основу метода заложена реакция осаждения аналитов раствором AgNO_3 , сигнал электрохимических превращений которого используется в качестве аналитического сигнала для непосредственного расчета искомых концентраций. Измеряется максимум инверсионного тока AgNO_3 , взятого в избытке, до (I_0) и после (I_1) внесения пробы в ячейку. Относительное уменьшение максимума тока $\{(I_0 - I_1)/I_0\}$ служит мерой оценки количества искомого вещества, израсходованного в ходе реакции. Описан также алгоритм методики стандартизации раствора азотнокислого серебра. Диапазон определяемых концентраций 10^{-2} - 10^{-6} моль·дм⁻³. Погрешность результатов анализа не превышает 1.5 %, включая разбавленные растворы.

Ключевые слова: инверсионно-вольтамперометрическое титрование, образцы сравнения, органические тиолы, сульфиды, хлороводородная кислота, азотнокислое серебро, йодид калия.

Захарчук Нина Федоровна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

Область научных интересов: аналитическая химия, электрохимические методы анализа, определение микроэлементов в биологических жидкостях и природных водах, исследование валентных состояний элементов и фазового состава функциональных материалов.

Автор более 200 публикаций в отечественных и зарубежных журналах, трех монографий.

Скиба Татьяна Васильевна – инженер аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

Область научных интересов: аналитическая химия, электрохимические методы анализа.

Автор 2 публикаций в отечественном и зарубежном журналах.

Борисова Наталья Сергеевна – инженер аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

Область научных интересов: аналитическая химия.

Автор более 20 публикаций в отечественных и зарубежных журналах.

Введение

Основополагающим критерием для оценки эффективности научной деятельности любого исследователя, в том числе и аналитика, является надежность получаемых им результатов анализа. А это, в свою очередь, нередко зависит от правильности приготовления контрольных рабочих растворов, используемых в качестве стандартных добавок. Эта процедура, зачастую, занимает больше времени, нежели проведение

самого анализа и требует от оператора особого внимания и скрупулезности, что неслучайно, ведь именно она таит в себе один из главных источников внесения систематической погрешности в конечные результаты. Особую сложность представляет приготовление образцов сравнения (ОС) нестабильных веществ. Как правило, их исходные растворы готовят растворением соответствующей навески в предварительно дегазированной воде и для контроля титра используют соответствующий метод титриметри-

ческого анализа. Однако способы классической титриметрии не отвечают многим требованиям современной аналитической химии. Основные недостатки ее – визуальная регистрация точки эквивалентности, длительность проведения анализа, узкий диапазон определяемых концентраций, относительно высокая погрешность результатов анализа. Титр разбавленных растворов (10^{-4} – 10^{-6} моль·дм⁻³), применяемых в качестве контрольных, способен изменяться в течение короткого промежутка времени, и, как следствие, необходимо проверять его через каждые 2-4 ч. Чувствительность же классических титриметрических методов анализа не позволяет определять вещества в таком диапазоне концентраций. Поиск альтернативных вариантов для стандартизации контрольных растворов является актуальным и востребованным направлением современного титриметрического анализа, способным не только облегчить и модернизировать уже имеющиеся методики анализа, но и предложить принципиально новые варианты.

В данной работе предлагается новый способ стандартизации образцов сравнения малоустойчивых веществ – инверсионно-вольтамперометрическое титрование по двум точкам (**ИВАТ-2**). Метод применен для определения титра растворов органических низкомолекулярных тиолов (**RSH**), водорастворимых неорганических сульфидов, хлороводородной кислоты, азотнокислого серебра и йодида калия. Интерес к разработке экспрессного и надежного метода стандартизации этих растворов не случаен. В связи с особой значимостью тиоловых соединений в биологических механизмах патологических процессов [1], проблема изучения химии и биохимии тиолов в последние десятилетия представляет оживленный интерес ученых всего мира. К настоящему времени известно несколько сотен методик исследования содержания тиолов в биологических жидкостях различными современными физико-химическими методами [2-5]. Среди серосодержащих веществ сероводород (H₂S) и его растворимые соли являются одними из высокотоксичных и принадлежат к числу наиболее распространенных загрязнителей водоемов [6, 7]. Разработаны самые различные физико-химические методы анализа природных и питьевых вод для контроля над содержанием растворимых неорганических сульфидов. Обзор, посвященный стратегиям и проблемам определения сульфидов в разнообразных природных и биологических продуктах [8] включает обсуждение 125 публикаций, появившихся в печати до 2000 года. В последнее десятилетие внимание научного сообщества сосредоточено на исследовании физиологической роли сульфидов [9], что требует разработки особенно точных методов анализа. Реализация каж-

дого из упомянутых в работах [2-5, 8, 9] методов исследования концентрации сульфидов основана на применении градуировки с помощью образцов сравнения. Из-за летучести тиолов и сульфидов и их способности к окислению кислородом воздуха требуется определение точной концентрации ОС перед каждым применением. Приготовление же и стандартизация ОС для определения нестабильных аналитов совсем не тривиальная задача. От исследователя требуется особая тщательность, должная предосторожность и несомненная проверка правильности результатов. К сожалению, многочисленные классические способы стандартизации ОС страдают рядом недостатков, которые в соответствии с заключением авторов [8, 10], скорее всего, и являются источником систематических погрешностей и разногласий между результатами различных публикаций.

Растворы хлороводородной кислоты и азотнокислого серебра – основные реактивы аналитической лаборатории, применяемые в ацидиметрии и методах осадительного титрования (аргентометрии), соответственно, также требующие установки титра после приготовления. Йодид калия широко используют в оксидиметрии в качестве основного вещества для установки титра стандартных растворов перманганата, йодата, соли церия (IV) и др. Однако даже растворы сравнения, приготовленные на основе стандарт-титров, нуждаются в дополнительной проверке.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Для регистрации постоянных инверсионных вольтамперограмм (**ПТИВА**) использовали программно управляемый вольтамперометрический анализатор ИВА-5 (ООО НПВП «ИВА», Екатеринбург, Россия). Дифференциально-импульсные инверсионные вольтамперограммы (**ДИИВА**) регистрировали с помощью электрохимического стенда «797 VA Computrace» (Metrohm, Швейцария).

В трехэлектродной ячейке (объем 5-10 мл) вспомогательным электродом служил платиновый стержень (площадь $S = 3$ мм²), электродом сравнения – хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод, заполненный насыщенным раствором KCl, или стеклоуглеродный (GC) стержень ($S = 3$ мм²), рабочим – платиновый (PtE) или стеклоуглеродный (GCE, Metrohm) электроды. Поверхность рабочего электрода предварительно механически полировали до зеркальной поверхности с использованием оксида алюминия Al₂O₃.

Реактивы. Использовали дважды дистиллированную воду (**ДДВ**), реактивы квалификации ос.ч или х.ч., аммиачный (pH = 9.5) и ацетатный (pH = 4.6) буферные растворы. Исходный образец сравнения AgNO₃ ($1.0 \cdot 10^{-2}$ моль·дм⁻³) готовили растворением 0.054 г химически чистого серебра

в разбавленной азотной кислоте или использовали стандарт-титр. По окончании растворения раствор кипятили для удаления окислов азота и разбавляли водой до 50 мл. Исходные ОС ($1.0 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³) тиолов (L-цистеин солянокислый – **CSH**, глутатион восстановленный – **GSH** от фирмы Merck) готовили растворением точной навески соответствующего реагента в предварительно дегазированной аргонной воде (50 мл). Для приготовления исходного ОС сульфида натрия ($1.0 \cdot 10^{-2}$ моль·дм⁻³) 0.48 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 200 мл предварительно дегазированной дважды дистиллированной воды. Для этого согласно методике [11] реагент $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ промывали ДДВ и немедленно просушивали между листами фильтровальной бумаги. Взвешивали только прозрачные кристаллики. Точную концентрацию сульфида натрия определяли титрованием раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [12]. Для приготовления исходных растворов HCl , KCl и KJ с концентрацией $1.0 \cdot 10^{-1}$ моль·дм⁻³ использовали стандарт-титры. Контрольные растворы с меньшими концентрациями получали разбавлением исходных растворов соответствующим фоновым электролитом.

Результаты и их обсуждение

Принципы метода инверсионно-вольтамперометрического титрования по двум точкам (ИВАТ-2)

Для определения галогенов в разнообразных продуктах [13] и низкомолекулярных тиолов в гемолизате крови [14] методом амперометрического титрования до точки эквивалентности использована реакция осаждения их азотнокислым серебром:



Эта же реакция была применена в процессе создания способов определения тиолов в цельной крови и ее фракциях [3, 15], водорастворимых сульфидов в природных и питьевых водах [16] методом инверсионной вольтамперометрии [3] и инверсионно-вольтамперометрического титрования до точки эквивалентности [15, 16]. Аналитическим сигналом является предельный диффузионный ток восстановления Ag^+ (I_d) [13, 14] или максимум тока окисления серебра, накопленного на поверхности рабочего электрода в процессе электролиза при потенциале диффузионного тока (I_m) [3, 15, 16]. Во всех случаях взаимодействие аналитов X с ионами серебра происходит в строго эквивалентных соотношениях. Это значит, что информацию об искомой концентрации можно получить не только с помощью титрования до точки эквивалентности, но и способом титрования только по двум точкам. А именно, измерением I_d или I_m контрольной концентрации Ag^+ до и после введения пробы определяемого компонента в ячейку.

Разность между аналитическими сигналами до и после взаимодействия (1) будет соответствовать количеству азотнокислого серебра, прореагировавшего с эквивалентным количеством аналита. Основным условием такого способа анализа является стопроцентный выход по току восстановления Ag^+ . К сожалению, проблема влияния остаточных токов на диффузионные амперометрические сигналы, в том числе на ток восстановления Ag^+ , до сих пор не решена, и потому основное условие не соблюдается. В отличие от амперометрического аналитического сигнала серебра, крайне чувствительного к присутствию остаточных токов, инверсионно-вольтамперометрический ток окисления серебра, накопленного в процессе восстановления его ионов, обусловлен единственной электродной реакцией со стопроцентным выходом по току восстановления



В этом случае для получения информации об искомой концентрации достаточно измерить максимальный ток электрохимических превращений азотнокислого серебра (аналитический сигнал – **AC**), взятого в избытке, до (I_0) и после (I_1) внесения аликвоты раствора X в ячейку. Если объем ячейки много больше аликвоты анализируемого раствора, то справедливы следующие соотношения:

$$I_0 = kV_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Ag}^+}, \quad (3)$$

$$I_0 - I_1 = ykV_X \cdot C_X. \quad (4)$$

Тогда относительное понижение AC реагента AgNO_3 , можно выразить, как

$$\frac{I_0 - I_1}{I_0} = \frac{yV_X \cdot C_X}{V_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Ag}^+}} = \frac{yQ_X}{Q_{\text{Ag}^+}}. \quad (5)$$

Здесь k – коэффициент пропорциональности; $V_{\text{яч}}$ – объем ячейки; V_X и C_X – аликвота анализируемого раствора и искомая концентрация аналита в нем, Q_X – количество аналита в аликвоте; V_{Ag^+} и C_{Ag^+} – аликвота и концентрация контрольного раствора соли серебра, Q_{Ag^+} – его количество в аликвоте; y – фактор эквивалентности. Как видно из (5), относительное уменьшение максимума тока серебра $\frac{I_0 - I_1}{I_0}$, обозначенное как Δ_x , может служить мерой для непосредственной оценки количества аналита, затраченного в ходе химической реакции в растворе. Тогда искомую концентрацию аналита можно рассчитать, пользуясь уравнением:

$$C_X = \frac{\Delta_x V_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Ag}^+}}{yV_X}. \quad (6)$$

При исследовании модельных растворов с известными значениями количества азотно-

кислого серебра ($V_{Ag^+} \cdot C_{Ag^+}$) и количества аналита ($V_X \cdot C_X$), введенных в зону взаимодействия титранта и аналита, пользуясь уравнением (5), легко предварительно рассчитать значение Δ (далее $\Delta_{расч}$), заданное стехиометрией реакции (1). Незначимые расхождения между $\Delta_{расч}$ и экспериментально полученным ($\Delta_{эксп}$) путем измерения I_0 и I_1 будет свидетельствовать о правомерности предлагаемого способа анализа. Кроме того, $\Delta_{расч}$ может быть использовано в качестве опорного значения для проверки правильности приготовления образцов сравнения или при исследовании степени их нестабильности.

Инверсионно-вольтамперометрическое титрование RSH, Na₂S, HCl и KJ по двум точкам

Правомерность применения инверсионного сигнала серебра, измеренного на фоне аммиачного буфера (pH = 9.5) до и после взаимодействия в растворе азотнокислого серебра с сульфгидрильными группами тиолов и сульфидами в соответствии с реакциями



для непосредственного расчета искомых концентраций, была частично обоснована в работах [15, 16] и подтверждается более полными данными, представленными на рис. 1 и 2, а также результатами табл. 1. Максимум инверсионного тока серебра (рис. 1, а и 2, а) снижается при введении RSH или Na₂S в раствор. Величина Δ_X при этом с достоверностью аппроксимации более 0.999 находится

в прямой пропорции с количеством сульфгидрильных тиолов (рис. 1, б) и сульфидов (рис. 2, б) в растворе. Экспериментальные значения Δ_X с погрешностью менее 0.5 % равны расчетным величинам, соответствующим стехиометрии реакций (7) и (8), и коэффициент регрессии «а» уравнения $\Delta_{расч} = a\Delta_{эксп} \pm b$ с достоверностью аппроксимации более 0.999 близок единице в интервале концентраций $1.0 \cdot 10^{-3} \div 5.0 \cdot 10^{-6}$ моль·дм⁻³ (см. данные табл. 1), что особенно важно для оценки правильности результатов анализа. На фоне ацетатного буфера (pH = 4.6) реакция разряда-ионизации AgNO₃ (уравнение (2)) протекает также со стопроцентным выходом по току. Об этом свидетельствуют данные, представленные на рис. 3. Расчетные и экспериментальные значения $\Delta_{КНал}$ подчиняются одному и тому же уравнению $y = 0.9966x + 0.0021$ с достоверностью аппроксимации ($R^2 = 0.9995$). Представленные на рис. 1-3 и в табл. 1 результаты являются прямым доказательством того, что в выбранных условиях экспериментов отсутствует влияние побочных электродных реакций на инверсионные токи AgNO₃ независимо от режима поляризации (постоянно-токового или дифференциально-импульсного) рабочего электрода. Взаимодействие Ag⁺ с восстановленными тиолами, сульфидами и галогенидами стехиометрично и применение инверсионно-вольтамперометрического титрования по двум точкам для определения точной концентрации приготовленных образцов сравнения обоснованно.

На рис. 4 и 5 показаны примеры исследования свежеприготовленных образцов сравнения сульфида натрия (рис. 4, а), цистеина (рис. 4, б),

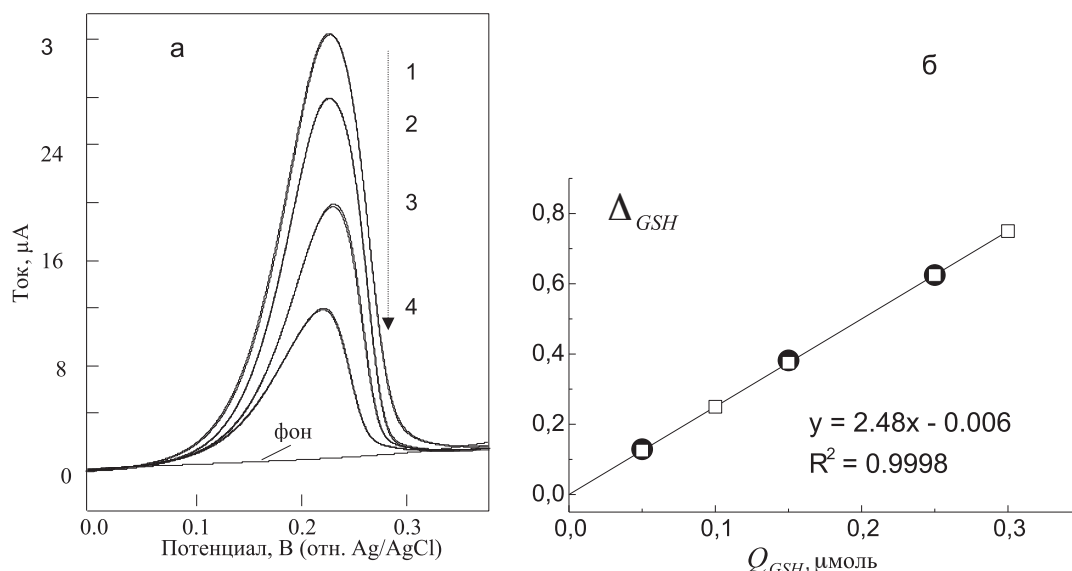


Рис. 1. ПТИВА-кривые окисления серебра на фоне аммиачного буфера (а) и соответствующая зависимость относительного уменьшения величины АС серебра (● – экспериментальные и □ – расчетные данные) от количества GSH в растворе (б). Раствор содержит: а и ● б (последовательные кривые) - 0.4 μмолей AgNO₃ (1) + добавки x μмолей GSH. x = 0.05 (2), 0.15 (3), 0.25 (4); □ б – значения Δ, рассчитанные для 0.4 μмолей AgNO₃ + x μмолей GSH. x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.25 и 0.30. Условия опыта: рабочий электрод – Pt; электрод сравнения – Ag/AgCl; E_н = -0.4 В; t_н = 25 с; v = 250 мВ·с⁻¹

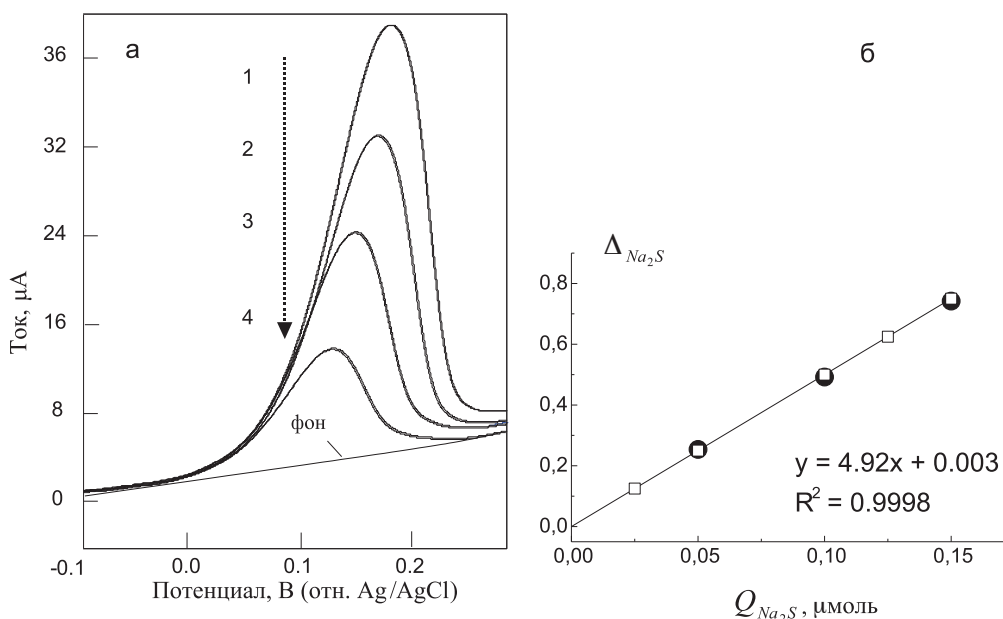


Рис. 2. ПТИВА-кривые окисления серебра на фоне аммиачного буфера (а) и соответствующая зависимость относительного уменьшения величины АС серебра (● – экспериментальные и □ – расчетные данные) от количества Na_2S в растворе (б). Раствор содержит: а и ●б (последовательные кривые) - 0.4 $\mu\text{моль}$ AgNO_3 (1) + добавки x $\mu\text{моль}$ Na_2S . $x = 0.05$ (2), 0.10 (3), 0.15 (4). □б – значения Δ , рассчитанные для 0.4 $\mu\text{моль}$ AgNO_3 + x $\mu\text{моль}$ Na_2S . $x = 0.025, 0.050, 0.125$ и 0.15. Условия опыта как на рис. 1, но рабочий электрод – GCE

йодида калия (рис. 5, а) и хлороводородной кислоты (рис. 5, б) методом ИВАТ-2. Электрохимическую ячейку заполняли 5-10 мл соответствующим фоновым электролитом. С установленной скоростью развертки потенциала v регистрировали фоновую инверсионно-вольтамперную (ИВА) кривую после электролиза раствора в течение 5-30 с ($t_{\text{н}}$) при потенциале $E_{\text{н}} = -0.4$ В. В условиях электролиза и поляризации электрода, выбранных для регистрации фоновой ИВА кривой, дальнейший алгоритм процедуры анализа выглядит следующим образом:

- введение строго определенного количества AgNO_3 ($V_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Ag}^+}$), регистрация и измерение максимального тока окисления серебра I_0 ;
- введение в раствор аликвоты анализируемого раствора V_x ;
- перемешивание раствора в течение 5-30 с;
- регистрация и измерение максимального тока окисления избытка серебра после завершения химической реакции в растворе I_1 ;
- расчёт значения Δ_x и концентрации аналита пробы с помощью уравнения (6). Как видно из данных рисунков, значения $\frac{\Delta_{\text{расч}} - \Delta_{\text{эксп}}}{\Delta_{\text{расч}}} = R$, не

Таблица 1

Сравнение расчетных и экспериментальных значений Δ , полученных при исследовании свежеприготовленных образцов сравнения Na_2S и CSH моногидрата методом ИВАТ-2 ($n = 6, P = 0.95$)

Образец сравнения	Введено (мл·моль·дм ⁻³)		$\Delta_{\text{расч.}}$	$\bar{\Delta}_{\text{эксп.}}$	Уравнение регрессии $\Delta_{\text{расч.}} = a\Delta_{\text{эксп.}} \pm b$	R^2
	$V_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Ag}^+}$	$V_x \cdot C_x$				
Na_2S ($y = 2$)	$0.50 \cdot 1.0 \cdot 10^{-3}$	$0.05 \cdot 1.0 \cdot 10^{-3}$	0.20	0.203	$\Delta_{\text{расч}} = 0.994\Delta_{\text{эксп}} + 0.003$	0.9997
	-//-	$0.10 \cdot 1.0 \cdot 10^{-3}$	0.40	0.395		
	-//-	$0.20 \cdot 1.0 \cdot 10^{-3}$	0.80	0.803		
	$0.10 \cdot 1.0 \cdot 10^{-4}$	$0.10 \cdot 5.0 \cdot 10^{-6}$	0.10	0.096		
CSH ($y = 1$)	$0.50 \cdot 1.0 \cdot 10^{-3}$	$0.05 \cdot 1.0 \cdot 10^{-3}$	0.10	0.102	$\Delta_{\text{расч}} = 1.004\Delta_{\text{эксп}} - 0.001$	0.9998
	-//-	$0.10 \cdot 1.0 \cdot 10^{-3}$	0.20	0.197		
	-//-	$0.25 \cdot 1.0 \cdot 10^{-3}$	0.50	0.497		
	$0.08 \cdot 1.0 \cdot 10^{-4}$	$0.04 \cdot 1.0 \cdot 10^{-5}$	0.050	0.050		
	-//-	$0.10 \cdot 1.0 \cdot 10^{-5}$	0.125	0.123		
	-//-	$0.20 \cdot 1.0 \cdot 10^{-5}$	0.250	0.253		
$0.05 \cdot 1.0 \cdot 10^{-4}$	$0.80 \cdot 5.0 \cdot 10^{-6}$	0.80	0.798			

Примечание: * - $\bar{\Delta}_{\text{эксп.}}$ являются средним арифметическим значением результатов шести параллельных измерений ($S_r \leq 1.0\%$).

превышающие $\pm 0.4\%$, могут служить показателем точности приготовления исходных ОС из соответствующих навесок Na_2S и RSH или из стандарт-титров KJ и HCl. Отпадает необходимость применять для этой цели трудоемкие методы классической титриметрии. В табл. 2 представлены суммированные результаты, полученные в условиях титрования свежеприготовленных образцов сравнения Na_2S и GSH предлагаемым способом и известными классическими методами титрования [12, 14]. Легко заметить, что при концентрациях определяемых компонентов $\geq 5 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³ результаты ИВАТ-2 анализа незначимо отличаются от результатов, полученных независимыми методами. Показатель правильности результатов анализа (*R*) свидетельствует об отсутствии систематической погрешности между данными независимых методов. Однако случайная погрешность результатов ИВАТ-2 метода и трудозатраты на исследование одного образца достоверно ниже. При концентрациях менее $5 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³ наблюдается системное занижение результатов анализа, полученных независимыми методами, тем большее, чем меньше концентрация аналита. Скорее всего, это явление обусловлено потерей вследствие их окисления кислородом воздуха в течение 10-20-ти минут-

ного титрования. Титрование в атмосфере аргона исключает систематическую погрешность, но существенно усложняет процедуру анализа. Концентрации $\leq 5 \cdot 10^{-6}$ моль·дм⁻³ классическими методами вовсе не обнаруживаются.

В табл. 3 показана динамика изменения концентрации образцов сравнения выше названных растворов в течение рабочего дня. Как видно из результатов таблицы, для образцов сравнения RSH, Na_2S и KJ уже после трех часов работы с ними наблюдается отрицательная систематическая погрешность, которая тем больше, чем больше период времени после их приготовления и чем меньше концентрация ОС. Динамика снижения концентрации ОС во времени, по-видимому, обусловлена способностью каждого из перечисленных соединений к летучести и окислению кислородом воздуха. Наиболее значимые снижения титра наблюдаются для легко окисляемых кислородом воздуха и летучих тиолов и сульфидов. Для менее летучего, но легко окисляемого йодида калия скорость снижения титра несколько ниже, но, как и для ОС RSH и Na_2S , систематическая погрешность уже в середине рабочего дня превышает интервал случайных составляющих погрешности. Вследствие этого, применение таких образцов сравнения в качестве стандартных

Таблица 2

Сопоставление результатов анализа, полученных независимыми методами ($n = 6, P = 0.95$), для свежеприготовленных образцов сравнения глутатиона восстановленного и сульфида натрия

Образец сравнения	Метод	Введено C_B , моль·дм ⁻³	$V_{пр}$, мл	t , мин	Найдено C_H , моль·дм ⁻³	S_r , %	R , %
GSH ($y = 1.0$)	ИВАТ-2	$10.0 \cdot 10^{-3}$	0.01	3-5	$10.07 \cdot 10^{-3}$	0.9	-0.7
		$5.0 \cdot 10^{-3}$	0.02		$5.06 \cdot 10^{-3}$	1.1	+1.2
		$2.5 \cdot 10^{-3}$	0.05		$2.47 \cdot 10^{-3}$	1.0	-1.2
		$1.5 \cdot 10^{-4}$	0.15		$1.52 \cdot 10^{-4}$	1.3	+1.3
		$5.0 \cdot 10^{-6}$	0.20		$4.94 \cdot 10^{-6}$	1.2	-1.2
	Амперометрическое титрование [14]	$10.0 \cdot 10^{-3}$	0.20	10-15	$9.95 \cdot 10^{-3}$	2.6	-0.5
		$5.0 \cdot 10^{-3}$	0.50		$4.93 \cdot 10^{-3}$	2.8	-1.4
		$2.5 \cdot 10^{-3}$	1.00		$2.39 \cdot 10^{-3}$	3.7	-4.4
		$1.5 \cdot 10^{-4}$	2.50		$1.40 \cdot 10^{-4}$	5.1	-6.7
		$5.0 \cdot 10^{-6}$	10.0		н/о	-	-
Na_2S ($y = 2.0$)	ИВАТ-2	$5.0 \cdot 10^{-3}$	0.010	3-5	$4.97 \cdot 10^{-3}$	1.2	-0.6
		$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.010		$9.92 \cdot 10^{-4}$	1.1	-0.8
		$5.0 \cdot 10^{-4}$	0.025		$5.04 \cdot 10^{-4}$	1.2	+0.8
		$1.0 \cdot 10^{-4}$	0.020		$9.93 \cdot 10^{-5}$	1.3	-0.7
		$5.0 \cdot 10^{-6}$	0.20		$4.95 \cdot 10^{-6}$	1.5	-1.0
	Титрование $K_3[Fe(CN)_6]$ [12]	$5.0 \cdot 10^{-3}$	1.0	15-20	$4.96 \cdot 10^{-3}$	3.2	-0.8
		$1.0 \cdot 10^{-3}$	2.0		$9.81 \cdot 10^{-4}$	3.4	-1.9
		$5.0 \cdot 10^{-4}$	4.0		$4.79 \cdot 10^{-4}$	3.8	-4.2
		$1.0 \cdot 10^{-4}$	20.0		$9.18 \cdot 10^{-5}$	7.1	-8.2
		$5.0 \cdot 10^{-6}$	20.0		н/о	-	-

Примечания: t – время, затраченное на единичное измерение; R – показатель правильности результатов анализа ($R = C_H - C_B / C_B$); н/о – не обнаружено.

Таблица 3

Результаты анализа и метрологические характеристики, полученные при исследовании свежеприготовленных и после хранения образцов сравнения RSH, Na₂S, HCl и KJ методом ИВАТ-2

Образец сравнения (ОС)	C _{ОС} , моль·дм ⁻³	t, час	Найдено **C _н , моль·дм ⁻³	S _r , %	R, %
CSH (GSH)	1.0·10 ⁻³	0.5	9.97·10 ⁻⁴	1.2	+0.3
		3	9.67·10 ⁻⁴	1.3	-3.3
		6	8.92·10 ⁻⁴	1.2	-10.8
	2.0·10 ⁻⁵	0.5	1.92·10 ⁻⁵	1.6	-0.4
		3	1.79·10 ⁻⁵	1.4	-10.5
		6			
Na ₂ S	1.0·10 ⁻²	0.4	9.95·10 ⁻³	0.9	-0.5
		3	9.72·10 ⁻³	1.1	-2.8
		6	8.75·10 ⁻³	1.2	-12.8
	2.5·10 ⁻⁴	0.4	2.46·10 ⁻⁴	1.4	-1.6
		3	2.14·10 ⁻⁵	0.9	-14.3
		6			
KJ	1.0·10 ⁻²	0.75	9.89·10 ⁻³	0.9	-0.6
		3	9.75·10 ⁻³	1.0	-2.5
		6	9.23·10 ⁻³	1.4	-7.7
	5.0·10 ⁻⁴	0.5	4.94·10 ⁻⁴	0.9	-1.3
		3	4.71·10 ⁻⁴	0.8	-5.8
		6			
HCl	1.0·10 ⁻²	0.75	9.90·10 ⁻³	0.9	-1.0
		3	9.85·10 ⁻³	1.0	-1.5
		6	9.83·10 ⁻³	1.4	-1.7

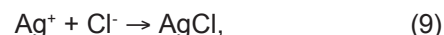
Примечания: *t – время, прошедшее после приготовления образца сравнения; **C_н является средним арифметическим значением шести параллельных измерений.

добавок становится неприемлемым. Особенно это касается растворов с концентрациями менее 10⁻³ моль·дм⁻³. Требуется проверка и регулировка титра ОС через каждые 2-3 часа работы с ними, что трудно осуществить с помощью классических способов анализа. Только для летучей хлороводородной кислоты скорость снижения ее титра во времени значимо ниже, что позволяет применять ОС HCl в течение четырех-пяти часов без дополнительного контроля.

Инверсионно-вольтамперометрическое титрование AgNO₃ по двум точкам

Несмотря на то, что аргентометрические методы были разработаны еще в XIX веке, они до сих пор занимают ведущее место в определении галогенидов, роданидов и цианидов. В современном анализе разработаны инструментальные методы определения тиолов в биологических жидкостях [3, 14, 15, 17] и сульфидов в природных и питьевых водах [16], также основанные на реакции осаждения их азотнокислым серебром. Во всех случаях достоверность полученных результатов в первую очередь зависит от достоверности приготовления образца сравнения AgNO₃ и точности установки его титра. Важнейшим среди классических методов установки титра раствора азотнокислого серебра, широко применяемым до сих пор, остается метод Фольгарда [18]. В нем серебро определяют титрованием стандартным раствором рода-

нида калия с образованием малорастворимого осадка AgCNS. Железо(III) используют в качестве индикатора. О конце реакции узнают по образованию красного комплекса [FeCNS]²⁺. Основной недостаток метода – это необходимость использовать стандартный раствор KCNS, титр которого устанавливают также по образцу сравнения AgNO₃. Метод равного помутнения, основанный на реакции



был предложен Гей-Люссаком еще в 1832 году [19] для определения серебра титрованием его хлоридом и является одним из точнейших методов объемного анализа. Стабильные стандарт-титры KCl или образцы сравнения, приготовленные растворением точной навески просушенного при температуре 110-120 °C хлорида калия, служат в качестве титранта. Метод особенно большое значение проявил при определении атомного веса серебра, хлора и всех металлов, определяемых в виде их чистых хлоридов [20-22]. Несмотря на довольно сложную и трудоемкую процедуру анализа, он до сих пор используется для определения серебра в драгоценных и археологических материалах.

В данной работе (рис. 3) мы показали, что и в условиях анализа методом ИВАТ-2 стехиометрия реакции (9) не нарушается. Следовательно, предоставляется возможность предложить простую по сравнению с

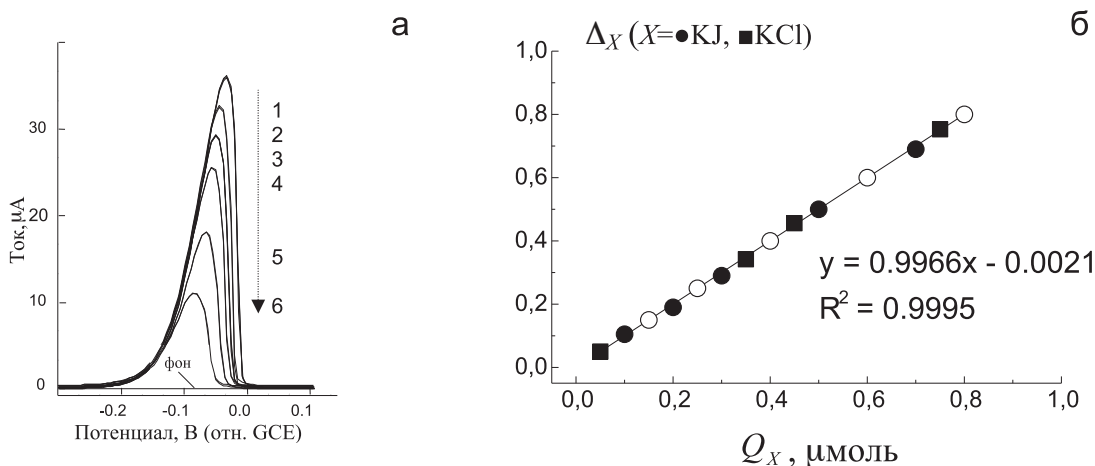


Рис. 3. ДИИВА-кривые окисления серебра на фоне ацетатного буфера (а) и соответствующая зависимость относительного уменьшения величины АС серебра (●, ■ – экспериментальные и ○ – расчетные данные) от количества КJ (●, ○) и КCl (■) в растворе (б). Раствор содержит: а и б● (последовательные кривые) - 1.0 $\mu\text{моль}$ AgNO_3 (1) + добавки x $\mu\text{мольей}$ КJ. $x = 0.1$ (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.5 (5) и 0.7 (6). Данные для б■ получены в параллельном опыте в растворе, содержащем 1.0 $\mu\text{моль}$ AgNO_3 + добавки x $\mu\text{мольей}$ КCl. $x = 0.05, 0.35, 0.45$ и 0.75. б○ – значения Δ , рассчитанные для 1.0 $\mu\text{моль}$ AgNO_3 + x $\mu\text{мольей}$ КJ. $x = 0.15, 0.25, 0.40, 0.60$ и 0.80. Условия эксперимента: рабочий электрод – GCE; электрод сравнения – GCE. $E_{\text{н}} = -0.4$ В; $t_{\text{н}} = 25$ с; амплитуда импульса -0.05 В; $\nu = 60$ $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$

классическими способами и высокоточную ИВАТ-2 методику установки титра раствора AgNO_3 по титрованному раствору КCl. Для этого достаточно изменить алгоритм процедуры вышеописанных методик и решить обратную задачу взаимосвязи аналитического сигнала с количеством вводимых в ячейку компонентов реакции (9). В этом случае в электролитическую ячейку сначала вводят строго контролируемое количество ($V_{\text{KCl}} \cdot C_{\text{KCl}}$) раствора КCl в качестве титранта, добавляют первую порцию ($V_{\text{Ag}^+}^1 \cdot C_{\text{Ag}^+}$) анализируемого раствора AgNO_3 , в полтора-два раза большую, чем введенное количество титранта, и после тщательного перемешивания раствора измеряют ИВА сигнал избыточного серебра I_0 . Затем в ячейку добавляют вторую порцию ($V_{\text{Ag}^+}^2 \cdot C_{\text{Ag}^+}$) анализируемой пробы AgNO_3 ($V_{\text{Ag}^+}^2$, как правило, в полтора-два

раза меньше $V_{\text{Ag}^+}^1$), и опять измеряют ИВА сигнал серебра (I_1). Искомую концентрацию рассчитывают с помощью формул, основанных на следующих предпосылках:

$$I_0 = k(V_{\text{Ag}^+}^1 \cdot C_{\text{Ag}^+} - V_{\text{KCl}} \cdot C_{\text{KCl}}), \quad (10)$$

$$I_1 = k(V_{\text{Ag}^+}^1 \cdot C_{\text{Ag}^+} - V_{\text{KCl}} \cdot C_{\text{KCl}} + V_{\text{Ag}^+}^2 \cdot C_{\text{Ag}^+}), \quad (11)$$

$$I_1 - I_0 = k(V_{\text{Ag}^+}^2 \cdot C_{\text{Ag}^+}), \quad (12)$$

где k – коэффициент пропорциональности; V_{KCl} и C_{KCl} – аликвота и концентрация контрольного раствора КCl; $V_{\text{Ag}^+}^1$ и $V_{\text{Ag}^+}^2$ – аликвота анализируемого раствора AgNO_3 , введенная в ячейку совместно с реагентом КCl, и добавленная после завершения реакции с КCl, соответственно; C_{Ag^+} – искомая концентрация раствора AgNO_3 .

Таблица 4

Результаты анализа и метрологические характеристики, полученные при исследовании свежеприготовленных и после хранения образцов сравнения AgNO_3 методом ИВАТ-2* ($n = 6, P = 0.95$)

Введено, моль·дм ⁻³	Экспериментальные данные					Найдено, моль·дм ⁻³	$S_r, \%$	$R, \%$	
	$V_{\text{KCl}} \cdot C_{\text{KCl}},$ мл·моль·дм ⁻³	$V_{\text{Ag}^+}^1,$ мл	$V_{\text{Ag}^+}^2,$ мл	$\Delta_{\text{расч.}}$	** t				$\bar{\Delta}_{\text{экс.}}$
1.0·10 ⁻²	0.025·10 ⁻²	0.050	0.025	1.00	0 – 6	0.993	1.003·10 ⁻²	0.7	+0.3
					часов	1.008	0.992·10 ⁻²	1.1	-0.8
						0.771	0.996·10 ⁻³	1.2	-0.4
1.0·10 ⁻³	0.30·10 ⁻³	0.60	0.30	1.00	3	1.006	0.994·10 ⁻³	0.8	-0.5
1.0·10 ⁻⁴	0.35·10 ⁻⁴	1.0	0.50	0.769		1.014	0.986·10 ⁻⁴	0.9	-1.4
					месяца	0.817	0.902·10 ⁻⁴	1.8	-9.8

Примечания: * - условия экспериментов как на рис. 5, с; ** t – время, прошедшее после приготовления образца сравнения.

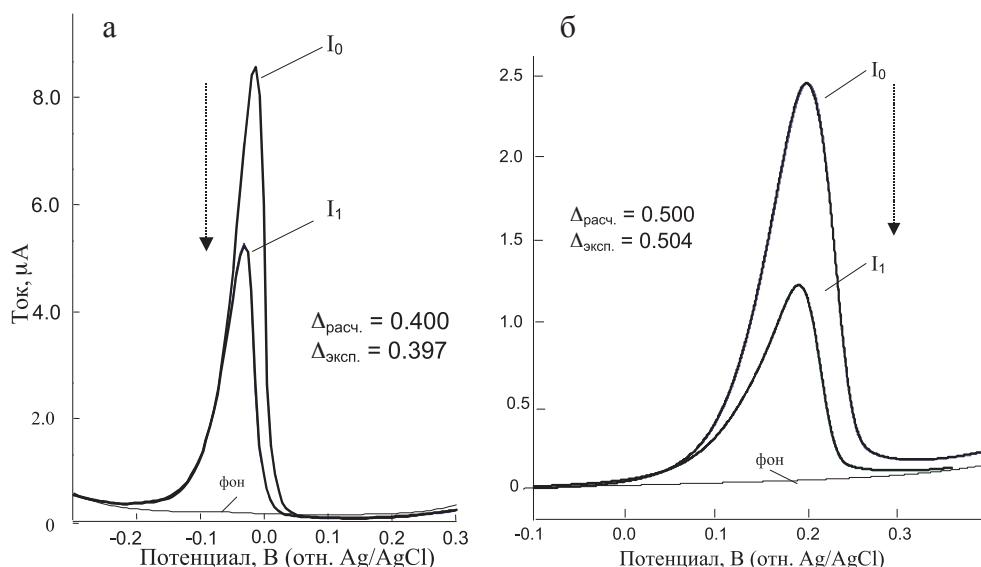


Рис. 4. ДИИВА- (а) и ПТИВА-кривые (б) окисления серебра в случае анализа свежеприготовленных образцов сравнения ($1.0 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³) Na₂S (а) и CSH (б). Растворы содержат: а – 0.05 мл контрольного ($1.0 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³) раствора AgNO₃ (I₀) + 0.01 мл пробы Na₂S (I₁); б – 0.5 мл контрольного ($1.0 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³) раствора AgNO₃ (I₀) + 0.25 мл пробы CSH (I₁). Условия эксперимента: рабочий электрод – GCE; электрод сравнения – Ag/AgCl; E_н = -0.4 В; t_н = 30; а – амплитуда импульса – 0.05 В; ν = 60 мВ·с⁻¹; б – ν = 250 мВ·с⁻¹

Тогда относительное повышение ИВА сигнала серебра ($\frac{I_1 - I_0}{I_0} = \Delta$) принимает вид:

$$\Delta = \frac{V_{Ag^+}^2 \cdot C_{Ag^+}}{V_{Ag^+}^1 \cdot C_{Ag^+} - V_{KCl} \cdot C_{KCl}}, \quad (13)$$

откуда искомую концентрацию раствора AgNO₃ можно рассчитать с помощью уравнения

$$C_{Ag^+} = \frac{\Delta V_{KCl} \cdot C_{KCl}}{\Delta V_{Ag^+}^1 - V_{Ag^+}^2}, \quad (14)$$

а уравнение (13) использовать для сравнения расчетных и экспериментальных данных.

Примеры стандартизации свежеприготовленного образца сравнения AgNO₃ концентрации $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль·дм⁻³ методом ИВАТ-2 показаны на рис. 5, с и в табл. 4. Как видно из представленных результатов, для свежеприготовленных образцов сравнения AgNO₃ в интервале концентраций $1.0 \cdot 10^{-2} \div 1.0 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³ найденные значения Δ и рассчитанные с помощью уравнения (14) концентрации азотнокислого серебра с погрешностью не более 0.8 % соответствуют заданным значениям и не превышают интервал случайных составляющих погрешности. После трехмесячного хранения ОС с концентрацией AgNO₃ менее $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³ обнаруживается отрицательная систематическая погреш-

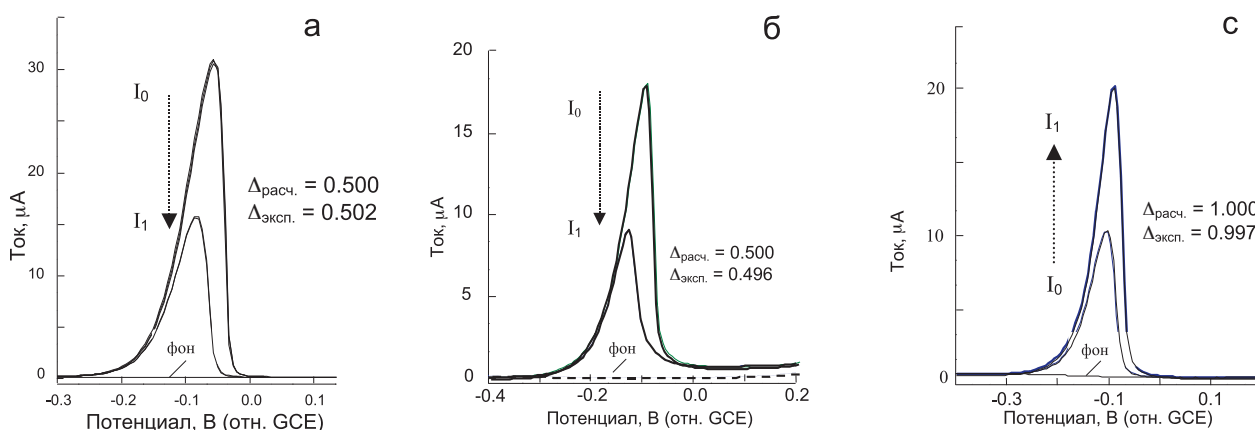


Рис. 5. ДИИВА-кривые окисления серебра в случае анализа свежеприготовленных образцов сравнения ($1.0 \cdot 10^{-2}$ моль·дм⁻³) KJ (а), HCl (б) и AgNO₃ (с). Растворы содержат: а и б – 0.1 мл контрольного ($1.0 \cdot 10^{-2}$ моль·дм⁻³) раствора AgNO₃ (I₀) + 0.05 мл проб KJ, HCl соответственно (I₁); с – 0.05 мл контрольного ($1.0 \cdot 10^{-2}$ моль·дм⁻³) раствора KCl + 0.10 мл пробы AgNO₃ (I₀) + еще 0.05 мл-пробы AgNO₃ (I₁). Условия эксперимента как на рис. 3

ность, достигающая 9.8 % для концентрации $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³. Расход раствора AgNO₃ не превышает 1.5 мл даже при стандартизации раствора концентрации $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³.

Заключение

Обоснованы принципы инверсионно-вольтамперометрического титрования по двум точкам (ИВАТ-2) и разработаны методики стандартизации образцов сравнения органических тиолов, неорганических сульфидов, йодида калия, хлороводородной кислоты и азотнокислого серебра. Такие достоинства метода, как экспрессность, простота исполнения, хорошие метрологические характеристики, делают его более привлекательным в сравнении с классическими титриметрическими методами. Экспрессность анализа достигается отсутствием процедуры титрования до точки эквивалентности. Для получения информации об искомой концентрации достаточно измерить максимальный ток электрохимических превращений азотнокислого серебра (аналитический сигнал – АС), взятого в избытке, до (I_0) и после (I_1) внесения аликвоты аналита в ячейку. Высокоразвитая инструментальная база и высокая точность измерения аналитического сигнала минимизируют трудозатраты и значительно уменьшают погрешность анализа, в том числе и в виду отсутствия применения цветных индикаторов для фиксации точки эквивалентности. В отличие от классической титриметрии метод ИВАТ-2 исключает применение цветных индикаторов для фиксации точки эквивалентности, благодаря чему удается избежать дополнительного источника погрешности, связанного с их применением.

Метод ИВАТ-2 позволяет решить проблему стандартизации чрезвычайно неустойчивых во времени веществ, например, таких как органические тиолы и сульфидная сера. Титрование в присутствии избытка AgNO₃, блокирующего возможность окисления их кислородом воздуха, позволяет определять титр этих растворов с высокой точностью. Более того, с помощью измерения инверсионно-вольтамперометрического сигнала появляется возможность исследовать стандартные растворы этих веществ в диапазоне концентраций 10^{-4} – 10^{-6} моль·дм⁻³ и ниже.

Предлагаемый подход ИВАТ-2 анализа может быть рекомендован в качестве одного из доминирующих при создании государственных образцов сравнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тиоловые соединения в биологических механизмах патологических процессов / [Под ред. В.В. Соколовского]. Л.: ЛСГМИ, 1979. 89 с.

2. Camera E., Picardo M. Analytical methods to investigate glutathione and related compounds in biological and pathological processes // J. Chromatogr. B. 2002. V. 781. P. 181-206
3. Determination of thiols and disulfides in whole blood and its fractions by anodic stripping voltammetry and anodic stripping voltammetric titration / Zakharchuk N.F. [et al.] // Electroanalysis. 2006. V. 18. P. 2343-2353.
4. Raoof J.-B., Ojani R., Beitollani H. L-Cysteine Voltammetry at a Carbon Paste Electrode Bulk-Modified with Ferrocenedicarboxylic Acid // Electroanalysis. 2007. V. 19. P. 1822-1830.
5. Modifying Glassy Carbon (GC) Electrodes to Confer Selectivity for the Voltammetric Detection of L-Cysteine in the Presence of dl-Homocysteine and Glutathione / Okumura L.L. [et al.] // Electroanalysis. 2008. V. 20. P. 916-918.
6. Тимофеева С.С., Ошаров А.Б., Бейм А.М. Экологическая химия сернистых соединений. Иркутск: Изд. Иркутского университета, 1991. 136 с.
7. Patnaik P., A Comprehensive Guide to Hazardous Properties of Chemical Substances, 2nd ed., Wiley. New York, 1999. 884 p.
8. Lawrence N.S., Davis J., Compton R.D. Analytical strategies for the detection of sulfide: a review // Talanta. 2000. V. 52. P. 771-784.
9. Physiological and pharmacological features of the novel gasotransmitter: Hydrogen sulfide / Mancardi D. [et al.] // Biochimica et Biophysica Acta. 2009. V. 1787. P. 864-872.
10. Tangerman A. Measurement and biological significance of the volatile sulfur compounds hydrogen sulfide, methanethiol and dimethyl sulfide in various biological matrices. // J. Chromatogr. B. 2009. V. 877. P. 3366-3377.
11. Howard A.G., Yeh. Y. Sulfide measurement by flow injection analysis with flame photometric detection // Anal. Chem. 1998. V. 70. P. 4868-4872.
12. Кирюшов В.Н. Усовершенствованный метод определения сульфидной серы титрованием $K_3[Fe(CN)_6]$ с индикатором нитропруссидом натрия // Заводская лаборатория. 1985. Т. 51, № 2. С. 16-17.
13. О. А. Сонгина. Амперометрическое титрование. М.: «Химия», 1967. С. 179, 216, 339.
14. Соколовский В.В. Тиолдисульфидное соотношение крови как показатель состояния неспецифической резистентности организма. Л.: ЛСГМИ, 1996. 30 с.
15. Захарчук Н.Ф., Борисова Н.С., Титова Т.В. Исследование тиолдисульфидного равновесия в цельной крови и ее фракциях методом инверсионно-вольтамперометрического титрования // Ж. аналит. химии. 2008. Т. 63, № 12. С. 189-198.
16. Titova T.V., Borisova N.S., Zakcharchuk N.F. Determination of sub-micromolar amounts of sulfide by standard free anodic stripping voltammetry and

anodic stripping voltammetric titration // Anal. Chim. Acta. 2009. V. 653. P. 154-160.

17. Зиц С.В. Определение тиол-дисульфидного равновесия в крови методом кулонометрического титрования // Лаб. дело. 1991. № 8. С. 33.

18. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.-Л.: «Химия», 1965. С. 470.

19. Gay Lussak. Instruction sur l'essai des matières d'argent par la voie humide. Paris, 1832. 88 p.

20. Johnston C.R. Nephelometric Titrations. I. The Equal-Opalescence End-Point // J. Phys. Chem. 1931. V. 35. P. 540-542.

21. Johnston C.R. Nephelometric Titrations. II. The Standard-Solution End-Point // J. Phys. Chem. 1931. V. 35. P. 830-835.

22. Johnston C.R. Nephelometric Titrations. III. The Effect of Extra Compounds // J. Phys. Chem. 1931. V. 35. P. 2237-2244.

ANODIC STRIPPING DEVICE FOR EXPRESS AND EXACTING TITRE VERIFICATION OF UNSTABLE REFERENCE SOLUTIONS

T.V. Skiba, N.S. Borisova, N.F. Zakharchuk

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS
3 Acad. Lavrentiev Avenue, Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

A new manner called stripping voltammetric titration by two points for express (≤ 5 min) titre verification of unstable time reference solutions namely organic thiols, inorganic sulfides, hydrochloric acid and potassium iodide have been based and developed. Precipitation reactions of analytes with AgNO_3 solution have been based on the method. Anodic stripping voltammetric response of silver as analytical signal is used for immediate calculating analytes concentrations. It is enough to measure silver oxidation current before (I_0) and after (I_1) interaction of a sample in the analyzed solution. An algorithm for standardization of silver nitrate solution has been described as well. A range of studied concentrations is $10^{-2} \div 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. The error of analysis results doesn't exceed 1.5% including diluted solutions.

Key words: anodic stripping voltammetry; reference samples; organic thiols; sulfides; hydrochloric acid; potassium iodine.