

УДК 541.182-183:637.34

**ПРИМЕНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДОВ
ПРИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ ХИТОЗАНА
ИОНАМИ СЕРЕБРА**

Панов Д.А.

*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: panovda@crimea.edu*

Показана возможность использования металлов: вольфрама, тантала и ниобия в качестве индикаторных электродов при потенциометрическом титровании водорастворимого хитозана раствором азотнокислого серебра. Во всех титрованиях наблюдался один скачок потенциала электрода, соответствующий соотношению мольных концентраций аминогрупп хитозана и ионов серебра 1:1.

Ключевые слова: хитозан, серебро, потенциометрическое титрование, вольфрам, тантал, ниобий.

ВВЕДЕНИЕ

Потенциометрический метод анализа широко используется при решении различных аналитических задач: определение концентрации ионов водорода, состава осадка и комплексных соединений, анализ окрашенных систем и мутных сред. Он позволяет получить количественную характеристику состава системы, исследование которой другими методами затруднено. Однако применение метода ограничивается наличием индикаторных электродов, количественно реагирующих на концентрацию одного из реагирующих веществ. Более широкому внедрению этого метода в практику способствует применение металлических электродов. Исследование по применению в качестве электродов молибдена, вольфрама, ниобия и других металлов в «чужеионных» растворах позволяет предположить возможность их применения не только как рН-электродов, но и для определения активности различных ионов [1–3]. Отсутствие четких представлений о причине возникновения скачка потенциала металлических электродов в «чужеионных» растворах приводит к тому, что выбор электродных систем проводится эмпирическим методом. Из литературных данных известно, что при потенциометрическом титровании полисахаридов солями серебра в качестве индикаторного электрода используют серебряный электрод, а электродом сравнения служит хлорсеребряный электрод [4]. Однако серебряный и платиновый электроды выпускаются в ограниченном количестве, они являются дефицитными. Поэтому при титровании хитозана солями серебра на иономере ЭВ-74 в качестве индикаторных нами были использованы металлооксидные электроды: ниобиевый, вольфрамовый, танталовый и молибденовый.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

При выполнении данной работы использовали: хитозан («Биопрогресс», Москва), нитрат серебра (х.ч.), гидроксид натрия, соляная и уксусная кислоты, хлорид натрия (х.ч.).

Раствор хитозана и азотнокислого серебра готовили путем растворения навески сухого вещества в дистиллированной воде. Гидроксид натрия нужной концентрации был приготовлен путем разбавления концентрированного раствора. Точная концентрация определялась по щавелевой кислоте. Раствор соляной кислоты был приготовлен из фиксаля.

Определение содержания аминогрупп в хитозане проводили по следующей методике: 0,1 г хитозана растворяли в 10 мл разбавленной соляной кислоте ($C_{\text{HCl}}=0,1$ моль/л) и добавляли 10 мл дистиллированной воды. Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке и титровали гидроксидом натрия ($C_{\text{NaOH}}=5,17 \times 10^{-2}$ моль/л). Титрование проводили на иономере ЭВ-74 со стеклянным индикаторным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Объем гидроксида натрия вызвавший скачок титрования был определен графическим методом (рис.1). Содержание аминогрупп (N , %) рассчитывали по формуле:

$$N, \% = \frac{C \cdot V \cdot M}{10g}, \quad (1)$$

где C – молярность гидроксида натрия (моль/л); V – объем гидроксида натрия, пошедшего на титрование (мл); M – молярная масса группы NH_2 (г/моль); g – навеска хитозана (г).

Средневязкостная молекулярная масса хитозана определялась вискозиметрическим методом с помощью вискозиметра Оствальда с диаметром капилляра 0,56 мм при температуре 21 °С в растворе, содержащем в 1 литре 0,33 моль уксусной кислоты и 0,3 моль NaCl . Для определения использовали растворы хитозана следующих концентраций: 0,10; 0,50; 0,75; 1,00; 1,20; 1,50 г/л. Молекулярная масса (M) рассчитывалась по формуле:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha, \quad (2)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость (л/г); K и α – константы, определяемые экспериментально [5 ,6].

Титрование хитозана раствором азотнокислого серебра проводили на иономере ЭВ-74 с металлическими индикаторными электродами и стеклянным электродом сравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения конечной точки титрования хитозана раствором гидроксида натрия графическим методом были построены кривые титрования: интегральная и дифференциальная (рис. 1). На кривых присутствуют два пика: первый соответствует нейтрализации избытка соляной кислоты, а второй только соляной кислоте, связанной с аминогруппой. Таким образом, объем соляной кислоты,

пошедший на взаимодействие с аминогруппами хитозана, был определен как разность объемов раствора гидроксида натрия, вызвавших первый и второй скачок титрования.

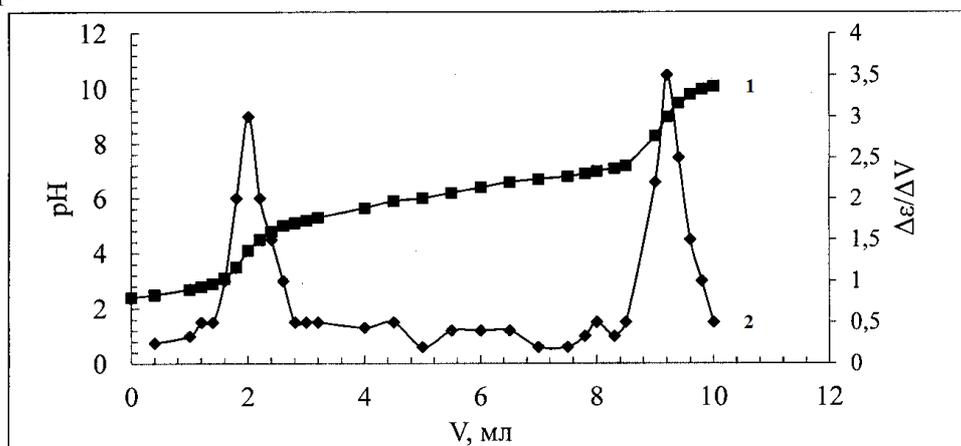


Рис. 1. Кривые титрования хитозана ($m = 0,1$ г) гидроксидом натрия ($C_{\text{NaOH}} = 5,17 \times 10^{-2}$ моль/л).

1 – интегральная; 2 – дифференциальная.

По формуле 1 было рассчитано количество аминогрупп (N , %) в хитозане, составившее $5,96 \pm 0,11\%$.

Вискозиметрическим методом была определена характеристическая вязкость раствора хитозана, равная $0,205$ л/г и по формуле 2 была рассчитана средневязкостная молекулярная масса, составившая $5,07 \pm 0,09$ кДа. Константы уравнения Марка-Куна-Хаувина для используемого растворителя: $K = 3,41 \times 10^{-5}$, $\alpha = 1,02$. Полученные значения молекулярной массы согласуются с литературными данными. Исследуемый образец относится к низкомолекулярным водорастворимым хитозанам.

При титровании хитозана азотнокислым серебром величина pH изменяется незначительно, поэтому потенциал стеклянного электрода будет мало изменяться и его можно использовать в качестве электрода сравнения [7]. Это позволяет исключить необходимость использования специального солевого мостика, не содержащего хлоридов.

Титрование хитозана раствором азотнокислого серебра проводили с использованием в качестве индикаторных электродов металлов: вольфрама, ниобия, тантала и молибдена, а электродом сравнения служил стеклянный. При использовании ниобиевого, вольфрамового и танталового электродов наблюдалось резкое изменение потенциала вблизи точки эквивалентности (ТЭ).

Следует отметить, что поверхность твердых индикаторных электродов во время титрования покрывается продуктами реакции, поэтому она может подвергаться различным изменениям, что в свою очередь отражается на ходе кривых титрования. Для получения воспроизводимых результатов необходимо обеспечивать обновление

поверхности электродов. Очистка поверхности металлических электродов может производиться различными методами: механическим, химическим и электрохимическим. При механическом методе электроды обрабатывались наждачной бумагой, а затем полировались до блеска. Анодная и катодная поляризация проводилась током 1 мА в течение 15–20 мин. Химический метод обработки заключался в кипячении электродов в 0,1 н. растворе гидроксида натрия в течение 40 мин. На Рис. 2 представлены кривые потенциометрического титрования хитозана с предварительно обработанным танталовым электродом.

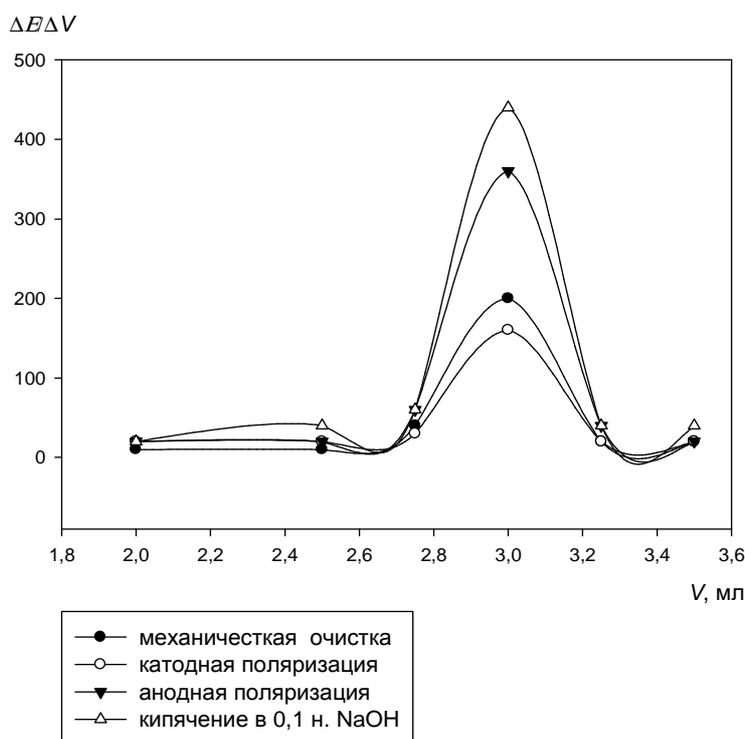


Рис. 2. Кривые титрования хитозана ($C_{\text{хит.}}=4,75 \times 10^{-3}$ моль/л, $V_{\text{хит.}}=20$ мл) раствором азотнокислого серебра ($C_{\text{AgNO}_3}=3,17 \times 10^{-2}$ моль/л) на танталовом электроде.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что лучше всего титрование проходит с танталовым электродом, обработанным методом анодной поляризации и кипячением в 0,1 н. растворе гидроксида натрия в течение 40 мин. Аналогичные данные были получены для ниобиевого и вольфрамового электродов. Однако из четырех видов обработки наиболее удобной и простой в осуществлении является механическая.

Важной характеристикой индикаторных электродов является время отклика – время, необходимое для установления равновесного потенциала. Снятием кинетических кривых было установлено, что в первые минуты после погружения электродов в раствор хитозана наблюдается медленное установление потенциала (5–6 мин). Затем потенциал вольфрамового электрода в процессе титрования

достаточно быстро принимает постоянное значение, лишь вблизи ТЭ необходимо выждать 2–3 мин для достижения постоянного значения. Что касается танталового и ниобиевого электродов, время установления потенциала в каждой точке довольно значительно и вблизи ТЭ оно достигает 8 мин. Медленность установления потенциала можно объяснить образованием коллоидного раствора и затруднением установления потенциалоопределяющего равновесия.

Так как потенциал индикаторных электродов зависит от концентрации хитозана и ионов серебра, то кривые титрования ($E-V$) имеют S-образную форму и в ТЭ возникает резкий скачок потенциала. Наибольшая точность титрования наблюдается для концентрации хитозана в интервале 0,005–0,500 г/дл. С увеличением концентрации повышается ошибка определения, что связано с адсорбцией катионов серебра на поверхности образующегося осадка. Во всех титрованиях наблюдался один скачок, соответствующий соотношению мольных концентраций аминогрупп и ионов серебра 1:1.

ВЫВОДЫ

1. Определена средневязкостная молекулярная масса хитозана $5,07 \pm 0,09$ кДа и массовое содержание свободных аминогрупп – $5,96 \pm 0,11\%$.
2. Из изученных видов обработки металлических электродов лучше всего проводить кипячение в 0,1 н. растворе NaOH и анодную поляризацию током 1 мА в течение 40 мин. Однако простым и удобным методом является механическая полировка, не уступающая по чувствительности катодной поляризации.
3. Установлено, что при титровании хитозана ионами серебра на металлических индикаторных электродах наблюдается один скачок потенциала, соответствующий соотношению мольных концентраций аминогрупп и ионов серебра 1:1.

Список литературы

1. Ильина М.А. Применение различных металлов в качестве электродов при потенциометрическом титровании : автор. дис. на соискание уч. степени канд. хим. наук : спец. 02.00.02 "Аналитическая химия" / М.А. Ильина. – Иркутск, 1977. – 30 с.
2. Нуртаева Ж.Т. Применение электродов на основе молибдена, вольфрама и их сплава для потенциометрического определения хрома(III) и (VI) / Ж.Т. Нуртаева, З.Х. Кунашева, Д.К. Мендалиева // II Международный форум "Аналитика и аналитики" : [Рефераты докладов, 22-26 сентября 2008 г.]. – Воронеж (Россия). – 2008. – С. 184.
3. Сатаева С.С. Применение титанового электрода при определении кобальта и никеля методом прямой потенциометрии / С.С. Сатаева, З.Х. Кунашева, Д.К. Мендалиева // II Международный форум "Аналитика и аналитики" : [Рефераты докладов, 22-26 сентября 2008 г.]. – Воронеж (Россия). – 2008. – С. 185.
4. Кирюхин М.В. Фотохимическое восстановление катионов серебра в полиэлектrolитной матрице / М.В. Кирюхин, Б.М. Сергеев, А.Н. Прусов, В.Г. Сергеев // Высокомолекулярные соединения – 2000. – Т. 42. – С. 1069–1073.
5. Баранова В.И. Практикум по коллоидной химии / В.И. Баранова, Е.Е. Бибик. – М. : Высшая шк., 1983. – С 198–199.

6. Бузинова Д.А. Сорбционные и бактерицидные свойства пленок хитозана / Д.А. Бузинова, А.Б. Шиповская // Известия Саратовского университета. – 2008. – №2. – С. 42.
7. Кристиан Г.Д. Аналитическая химия: в 2 томах. / Г.Д. Кристиан; пер. с англ. Т. 2. – [6-е изд.]. – М.: БИНОМ, 2009. – С. 412–413.

Панов Д.О. Застосування різних металів в якості електродів при потенціометричному титруванні хітозану іонами срібла / Д.О. Панов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 1. – С. 332-337.

Показано можливість використання металів: вольфраму, танталу і ніобію в якості індикаторних при потенціометричному титруванні водорозчинного хітозану розчином азотнокислого срібла. У всіх титрування спостерігався один скачок потенціалу електрода, відповідний співвідношенню мольних концентрацій аміногруп та іонів аргентума 1:1.

Ключові слова: хітозан, срібло, потенціометричне титрування, вольфрам, тантал, ніобій.

Panov D.A. Application of different metals as electrodes in chitosan potentiometric titration with silver ions / D.A. Panov // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2013. – Vol. 26 (65), No. 1. – P. 332-337.

The possibility of using metals: tungsten, tantalum, and niobium as indicator in potentiometric titration of water-soluble chitosan solution of silver nitrate. All titrations there was one jump of the electrode potential, the corresponding ratio of 1:1 molar concentrations of amino groups to silver ions.

Keywords: chitosan, silver, potentiometric titration, tungsten, tantalum, niobium.

Поступила в редакцію 24.02.2013 г.