



Научно-исследовательский институт  
атомных реакторов им. В.И.Ленина

А.В.Чернов, Г.А.Симакин, В.А.Воронин,

П.Ф.Бакланов, А.И.Белокоровин, Г.Ф.Кузнецов

РАДИОХИМИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ

ПРИБОР ДЛЯ АВТОМАТИЧЕСКОГО  
КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ  
ПРИ КОНТРОЛИРУЕМОЙ СИЛЕ ТОКА  
И ЕГО АНАЛИТИЧЕСКИЕ  
ВОЗМОЖНОСТИ

А.В.Чернов, Г.А.Симакин, В.А.Воронин,  
П.Ф.Бакланова, А.И.Белокозовин,  
Г.Ф.Кузнецов

НИИАР П-137

УДК 543.257:62.52

Прибор для автоматического кулонометрического титрования  
при контролируемой силе тока и его аналитические возможности

Разработан прибор для автоматического кулонометрического титрования при контролируемой силе тока, позволяющий проводить титрование как с потенциометрической, так и с амперометрической регистрацией конечной точки. По сравнению с известными установками прибор отличается большей надежностью и простотой.

Изучены аналитические возможности прибора: при титровании 120-500 мкг Cr относительное стандартное отклонение единичного определения для  $n = 7$ ,  $d = 0,75$  составляет 0,25% при потенциометрической индикации и 0,4% при амперометрической индикации конечной точки.

Препринт Научно-исследовательского института атомных реакторов  
им. В.И.Ленина, Меллекс, 1972

A.V. Chernov, G.A. Simakin,  
V.A. Voronin, P.F. Baklanova,  
A.I. Belokozovin, G.F. Kuznetsov

SVIAR P - 137

UDC. 543.257:62.52

Device for Automatic Coulometric Titration with the Controlled  
Current Intensity and its Analytical Potentialities

A device has been developed for automatic coulometric titration with the controlled current intensity permitting to carry out the titration both with potentiometric and amperometric registration of the end point. The device is characterized by a greater reliability and simplicity compared to the known ones.

The analytical potentialities of the device have been studied; when titrating 120-500  $\mu$ g of Cr a relative standard deviation in a single determination with  $n=7$ ,  $d=0.75$  is 0.25% for potentiometric indication of the end point and 0.4% for amperometric one.

Preprint. Scientific Research Institute of Atomic Reactors Named  
after V.I. Lenin, Melleks, 1972

Научно-исследовательский институт  
атомных реакторов  
им. В.И.Ленина

---

НИИАР П-137

А.В.Чернов, Г.А.Симакин, В.А.Воронин,  
П.Ф.Бакланова, А.И.Белокоровин, Г.Ф.Кузнецов

ПРИБОР ДЛЯ АВТОМАТИЧЕСКОГО КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО  
ТИТРОВАНИЯ ПРИ КОНТРОЛИРУЕМОЙ СИЛЕ ТОКА И ЕГО  
АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ

МЕЛЕКСС

1972

## Р е ф е р а т

Описан прибор для автоматического нулевомерического титрования при контролируемой силе тока, позволяющей проводить титрование как с потенциометрической, так и с амперометрической индикацией конечной точки. Прибор содержит блок программного управления, нуль-индикатор, стабилизатор тока, электронный осцилломер, потенциометр, электролитическую ячейку. По сравнению с известными установками прибор отличается большей надежностью и простотой.

Найдены оптимальные условия титрования бихромата калия и плутония (VI) ионами электрогенерированного железа(II). Определены аналитические возможности прибора и погрешность титрования: при титровании 120-500 мкг С<sup>2+</sup> относительное стандартное отклонение единичного определения для  $n = 7$ ,  $\lambda = 0,75$  составляет 0,25% при потенциометрической индикации и 0,4% - при амперометрической индикацией конечной точки.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Метод кулонометрии при контролируемой силе тока отличается высокой точностью, возможностью дистанционного исполнения и относительно простой аппаратурой [1]. Поэтому он находит все более широкое применение в аналитической практике, в том числе для анализа радиоактивных элементов [2]. Для выполнения подобных анализов был разработан прибор для кулонометрии при контролируемой силе тока, отличающийся от аналогичных приборов наличием блока для автоматической регистрации конечной точки, который ранее не использовался для этих целей.

Основные задачи данной работы заключаются в том, чтобы создать прибор, выявить оптимальные условия работы и оценить его аналитические возможности.

## 2. УСТРОЙСТВО ПРИБОРА, ЕГО ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И ПРИНЦИП АВТОМАТИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИИ КОНЕЧНОЙ ТОЧКИ

Приборы, применяемые в настоящее время для кулонометрического анализа при контролируемой силе тока, как правило, не имеют устройств для автоматической регистрации конечной точки [1-7]. Это усложняет и удлинит процедуру определения. Одна из задач настоящей работы заключалась в том, чтобы создать установку, которая позволила бы автоматизировать процесс анализа при сохранении высокой точ-

ности определения и надежности. Эту цель предполагалось достигнуть за счет введения в установку специального блока для автоматической регистрации конечной точки, применения стабилизированного источника тока и электронного секундомера с кварцевым генератором.

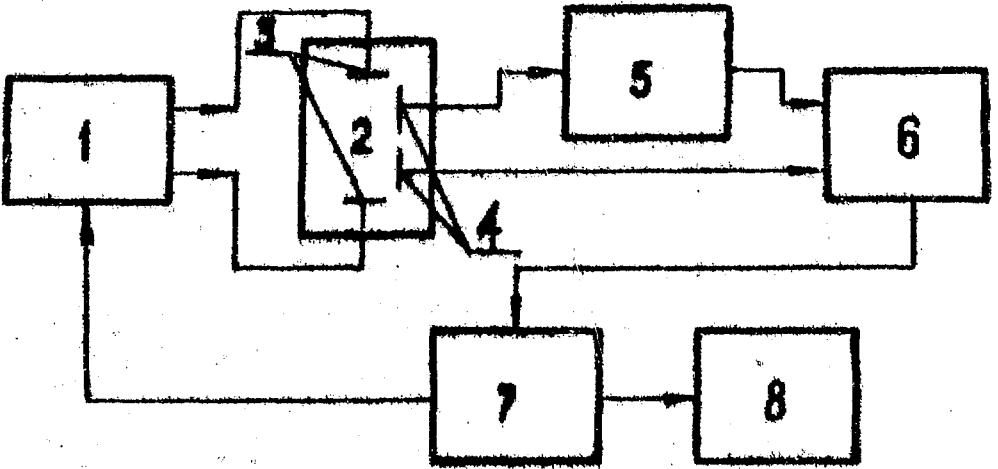
На рис. 1 изображены два варианта функциональной схемы прибора для автоматического кулонометрического титрования при контролируемой силе тока: I - с потенциметрической индикацией конечной точки; II - с амперметрической. Установка содержит следующие блоки:

. Блок программного управления 7 (рис. 2) разработан на транзисторах и содержит следующие узлы: управляющий триггер (транзисторы  $T_5 - T_7, T_{11}$ ), устройство управления электромеханическим реле ( $T_2, T_8$ ) и электромеханическое реле P, управляющее включением и выключением электронного секундомера и стабилизатора тока; реле времени ( $T_1, L_1, R_1 - R_3, C_1$ ), определяющее длительность паузы в пределах 15 сек, 30 сек, 60 сек; мультивибратор ( $T_9, T_{10}$ ); устройство управления шаговым искателем ( $T_3, T_4$ ) и шаговый искатель, подключаемые ко входу нуля-индикатора мультирущие сопротивления  $R_{29} - R_{36}$ ; цифровой индикатор ( $L_3, L_2$ ), показывающий порядковый номер ступени титрования.

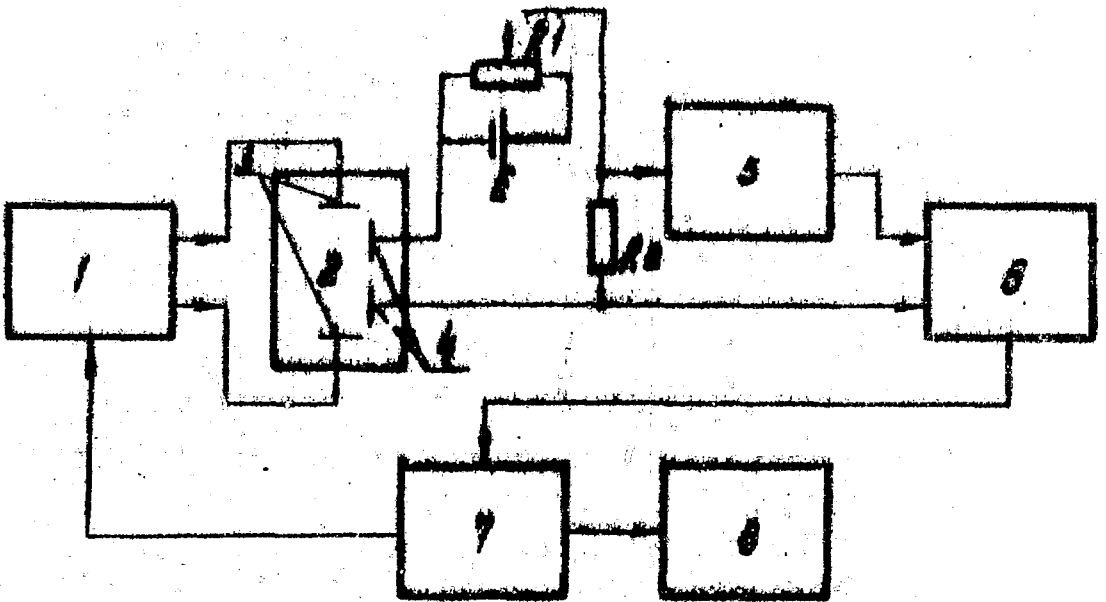
. Ноль-индикатор 6 состоит из усилителя напряжения постоянного тока, разработанного на базе микровольтиро-амперметра типа Ф-116/1, модулятора, усилителя напряжения переменного тока и фазового детектора. Чувствительность нуля-индикатора 30 мкв.

. Электронный секундомер 8 разработан на базе прибора типа ПСТ-100 и состоит из пересчетной схемы емкостью  $10^{10}$  имп и кварцевого генератора на 10 кгц. Нестабильность генератора при изменении напряжения питания на  $\pm 25\%$  и температуры среды в пределах от 15 до  $45^\circ$  составляет 0,002%.

. Стабилизированный источник тока I [8] имеет диапазон тока от 20 мка до 120 ма, разбитый на десять поддиапазонов. Нестабильность тока при десятикратном изменении нагрузки (от 100 до 1000 ом) не превышает  $\pm 0,04\%$ .



I



II

Рис. I. Блок-схема прибора для автоматического кулонометрического титрования при контролируемой силе тока: I - с потенциметрической индикацией конечной точки; II - с амперметрической





Прибор позволяет проводить титрование как вручную, так и автоматически. В автоматическом режиме прибор работает следующим образом. По команде с блока программного управления 7 включается одновременно стабилизированный источник тока I и блок измерения времени титрования 8. Вход нуль-индикатора шунтируется минимальным по величине сопротивлением, соответствующим первой ступени титрования. Потенциал индикаторного электрода 4 сравнивается с потенциалом, установленным на потенциометре 5. Сравнение потенциалов производится с помощью нуль-индикатора 6, на вход которого поступает разность между потенциалом индикаторной системы и потенциалом на потенциометре 5, соответствующим потенциалу конечной точки титрования. В процессе титрования эта разность непрерывно уменьшается, а следовательно, уменьшается и входной сигнал, поступающий на вход нуль-индикатора 6. Титрование на первой ступени производится до тех пор, пока входной сигнал не уменьшится до величины зоны нечувствительности нуль-индикатора на этой ступени. В этом случае нуль-индикатор 6 подает в блок программного управления 7 команду, по которой последний выключает блоки I и 8, сменяет шунтирующее вход нуль-индикатора сопротивление первой ступени на шунтирующее сопротивление второй ступени, выдает паузу, необходимую для того, чтобы нагенерированный титрант полностью вступил в реакцию с титруемым веществом, и включает блоки I и 8. Титрование на второй ступени продолжается до тех пор, пока входной сигнал не уменьшится до зоны нечувствительности нуль-индикатора на этой ступени, титрование прерывается, и описанные выше операции повторяются. Данные циклы продолжают до последней ступени, на которой нуль-индикатор 6 не шунтируется и имеет максимальную чувствительность. Как только входной сигнал уменьшится до величины зоны нечувствительности нуль-индикатора на последней ступени, блок программного управления 7 выключает прибор. Ступенчатое повышение чувствительности нуль-индикатора от минимальной до максимальной, осуществляемое в процессе титрования блоком программного управления путем подключения к

входу нуль-индикатора ступенчато возрастающих шунтирующих сопротивлений, позволяет устранить перегрузки нуль-индикатора в начальной стадии титрования, когда на вход нуль-индикатора поступает большой входной сигнал.

Во втором варианте схемы введены дополнительно источник поляризующего напряжения  $E$ , переменное сопротивление  $R_1$  — для регулировки величины поляризующего напряжения, и образцовое сопротивление  $R_2$ .

Прибор для автоматического кулонометрического титрования при контролируемой силе тока имеет погрешность измерения количества электричества 0,05%. Схема прибора по сравнению с известными [3-4] упрощена за счет исключения источника предваряющего напряжения. Повышена надежность прибора вследствие устранения перегрузки нуль-индикатора, достигнутая благодаря шунтированию входа нуль-индикатора ступенчато-возрастающими сопротивлениями.

### 3. ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ТИТРОВАНИЯ В АВТОМАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ ПРИБОРА

Как известно [1], аналитические возможности кулонометрии при контролируемом токе зависят от следующих основных факторов:

- 1) стабильности источника тока;
- 2) точности измерений времени;
- 3) чувствительности и точности метода индикации конечной точки.

Оценка первого и второго фактора была выполнена в первом разделе работы. Так как оптимальные условия индикации конечной точки потенциометрическим и амперометрическим методами в сочетании с блоком автоматки не были известны, то второй раздел посвящен изучению следующих вопросов:

- 1) выбора оптимальных значений потенциала и тока в индикаторной системе;
- 2) воспроизводимости и надежности регистрации конечной точки в автоматическом режиме титрования с потенциометри-

ческой и амперометрической индикаторными системами;

3) оценки точности и воспроизводимости определения бихромата калия и плутония при автоматическом режиме титрования.

### 3.1. Реактивы, ячейка

Для приготовления фонового раствора использовались химически чистые (х.ч) серная и фосфорная кислоты, х.ч. серно-кислое железо и бидистиллат. Фон имел следующий состав: 4,5 м/л серной кислоты, 0,8 м/л фосфорной и 5 г/л железа ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Бихромат калия очищался согласно [9]. Из очищенного препарата был приготовлен на тридистиллате стандартный раствор с весовым титром. Концентрация бихромата калия в этом растворе составляла 4,66 мг/г раствора. Стандартный раствор в ячейку добавлялся из весовой бюретки. Навески раствора были не менее 50 мг. Стандартный раствор плутония в  $1\text{M}$   $\text{HClO}_4$  был приготовлен из спектрально чистого металлического плутония. Перемешивание раствора в ячейке и деаэрация проводилась аргоном, предварительно пропущенным через слой мелкодисперсного силикагеля и раствор  $1\text{M}$  серной кислоты.

В работе использовалась ячейка, изображенная на рис. 3. Electroдами служили гладкие платиновые пластинки: генераторный - поверхностью  $\sim 9 \text{ см}^2$ , а индикаторный -  $\sim 1,5 \text{ см}^2$ . Electroдом сравнения служил насыщенный каломельный electroд с большой поверхностью. Он соединялся с ячейкой мостиком, заполненным насыщенным раствором хлористого калия. Вспомогательным electroдом служила платиновая проволока. Electroды при хранении заливались  $1\text{M}$  серной кислотой, в которую добавлялось несколько капель раствора бихромата калия.

### 3.2. Выбор оптимального потенциала поляризации индикаторного electroда

При амперометрической индикации конечной точки необходимо было выбрать оптимальный потенциал поляризации индикаторного electroда [10]. Для этого были сняты поляризацион-

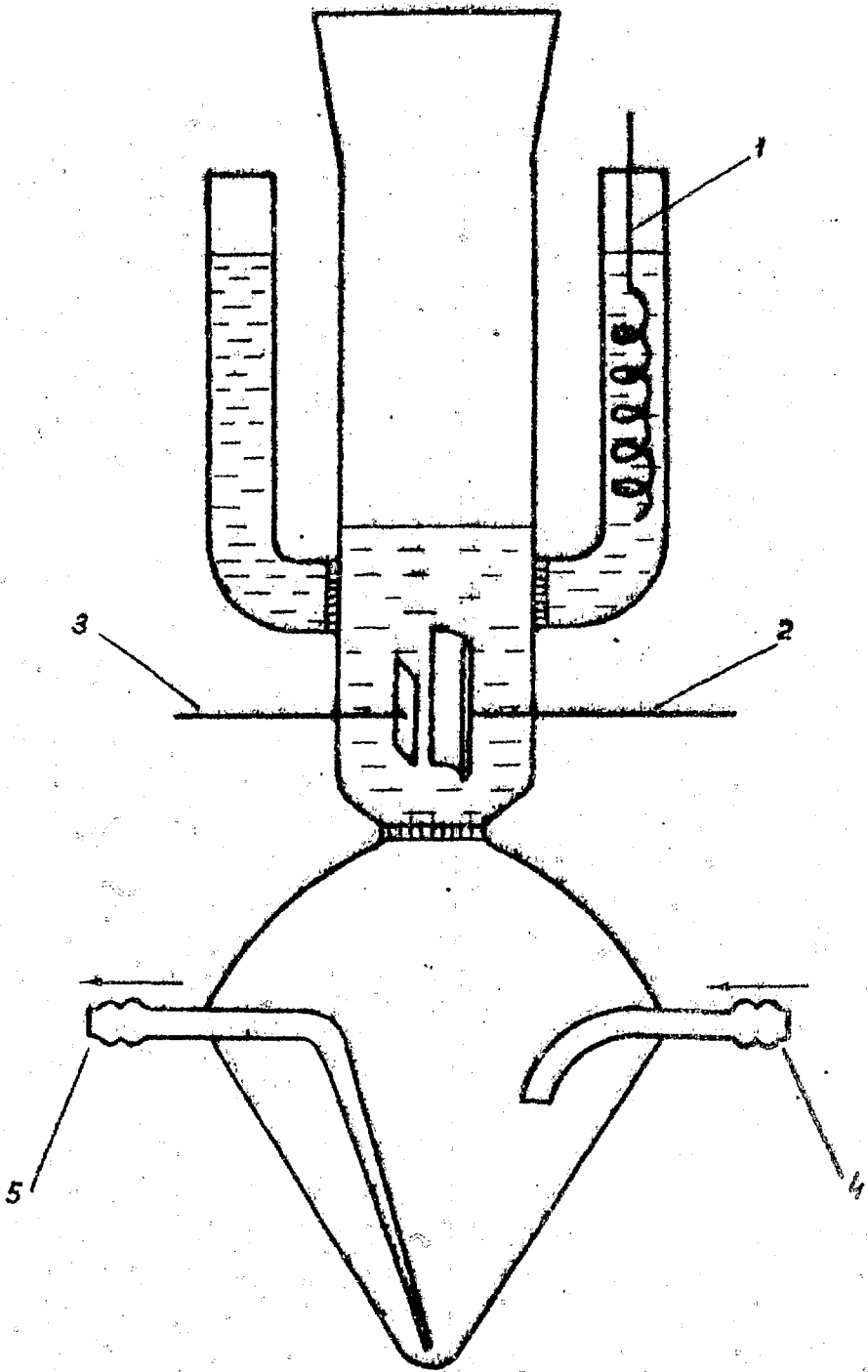


Рис. 3. Кулонометрическая ячейка. 1 - вспомогательный электрод; 2 - генераторный электрод; 3 - индикаторный электрод; 4 - аргон; 5 - вакуум

ные кривые, изображенные на рис. 4. Из них видно, что область потенциалов примерно от  $+0,9$ в до  $+1,0$ в (н.к.в) отвечает области предельных токов окисления ионов двухвалентного железа. В таблице I помещены экспериментальные данные, показывающие влияние потенциала поляризации индикаторного электрода на величину относительного стандартного отклонения при титровании стандартного раствора бихромата калия в автоматическом режиме. Из этих данных следует, что при изменении потенциала поляризации от  $+0,900$ в до  $+1,050$ в (н.к.в.) относительное стандартное отклонение единичного определения при автоматическом режиме регистрации конечной точки остается на одном уровне ( $S \sim 0,40\%$ ). Таким образом, при амперометрической индикации конечной точки мы выбрали потенциал поляризации, равный  $+1,00$ в (н.к.в).

### 3.3. Выбор оптимальных значений потенциала и тока в индикаторной системе, до которых необходимо проводить титрование

Под оптимальным значением потенциала или тока в индикаторной цепи мы будем понимать также значения этих величин, при которых обеспечивается минимальная ошибка воспроизводимости при автоматическом режиме титрования. Для определения этих значений были проведены следующие опыты. Сначала проводилась подготовка фоновго раствора до минимального избытка в нем двухвалентного железа. В этих условиях измерялось значение тока или потенциала в индикаторной цепи. Затем на задающем потенциометре устанавливалось значение потенциала (или тока), которое превышало начальное значение на некоторую величину, и включался генераторный ток. После автоматического выключения генераторного тока через две минуты измерялось фактическое значение индикаторного тока (или потенциала), которое устанавливалось за это время в индикаторной системе. Каждый опыт повторялся не менее трех раз

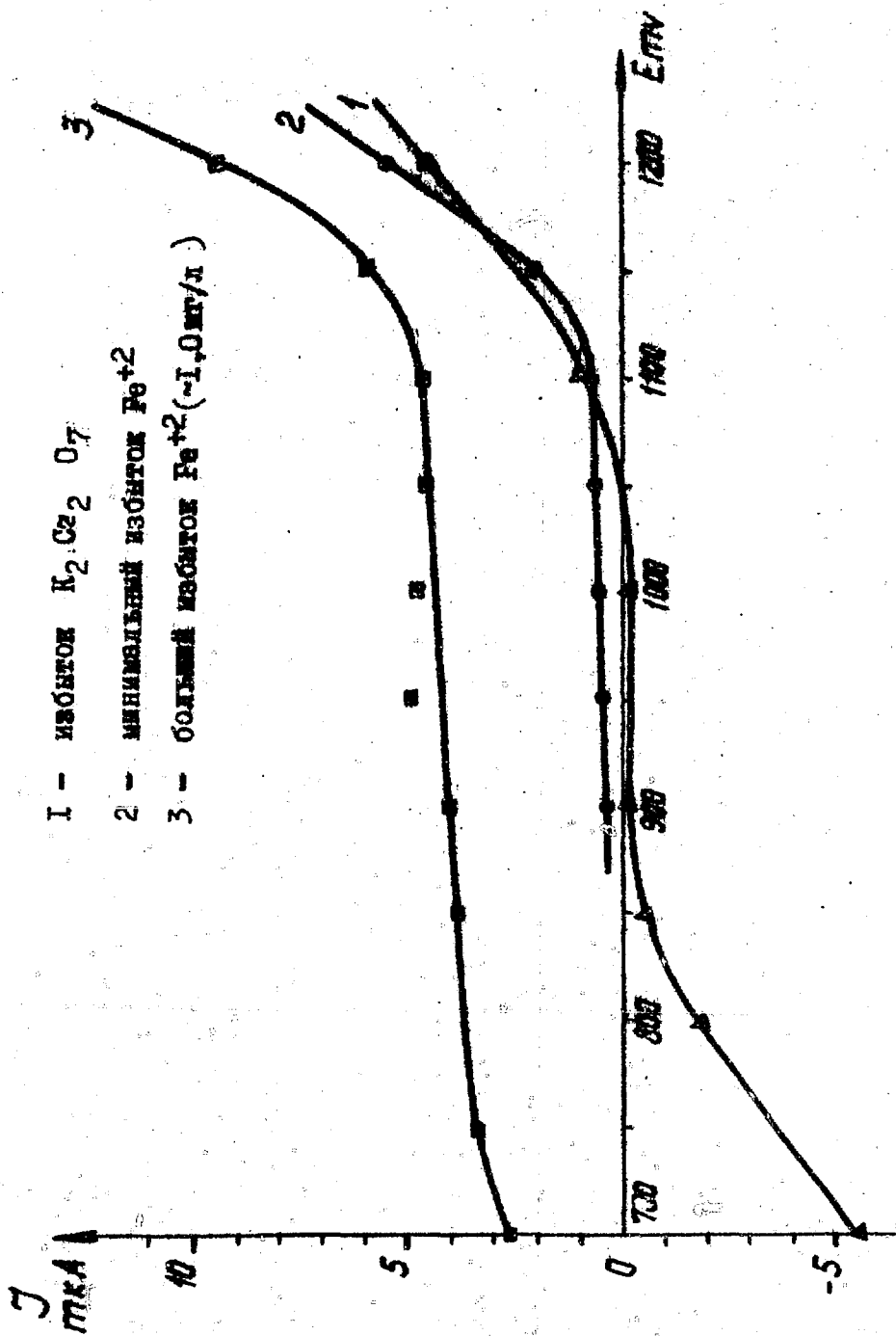


Рис. 4. Кривые поляризации индизаторного элементора

Таблица I

Зависимость стандартного отклонения от потенциала поляризации индикаторного электрода при определении бихромата ( $\mathcal{I}$  генер.  $\sim 1$  мА,  $R$  инд. = 10 кОм,  $\Delta U \sim 5$  мВ,  $K_2Cr_2O_7$  60-100 мг (100-200 мкг хрома))

№/п	Напряжение поляризации, В (н.к.э.)	Количество определений	Относительное стандартное отклонение для 75% вероятности
1.	1,05	4	0,36
2.	1,00	6	0,30
3.	0,95	7	0,50
4.	0,90	5	0,62

Таблица 2

Влияние величины тока в индукционной системе на точность определения конечной точки в автоматическом режиме при амперометрической индикации ( $I_{\text{инд.}} = 10 \mu\text{A}$ ,  $E_{\text{поляр.}} = 1,0 \text{V}$ )

№/п	Величина заданного потенциала (тока), мВ	Средняя величина потенциала (тока) после титрования, мВ	Отклонение фактического потенциала (тока) от заданного, мВ	Средний интервал времени титрования от предыдущего до последующего (фактического) потенциала, сек.
1	2	3	4	5
$I_{\text{генер.}} = 0,5 \text{ mA} (n = 4)$				
1	2	$3,28 \pm 0,26$	+1,28	-
2	5	$6,70 \pm 0,48$	+1,70	11,30
3	9	$10,50 \pm 0,28$	+1,50	13,28
4	13	$14,24 \pm 0,30$	+1,24	13,27
5	17	$18,20 \pm 0,24$	+1,20	16,05
6	21	$22,18 \pm 0,50$	+1,18	13,33
7	25	$26,2 \pm 0,64$	+1,20	15,46
			ср. 1,33 $\pm$ 0,16	ср. 3,60 сек/мВ



$\bar{y}_{генер.} = 1,0 \text{ мА} (n=3)$

1					
2	3,10 ± 0,17	+1,1	9,96		
5	7,90 ± 0,06	+2,5	8,34		
9	11,40 ± 0,20	+2,4	9,10		
13	15,30 ± 0,26	+2,3	9,32		
17,0	19,23 ± 0,24	+2,2	11,40		
21,0	24,13 ± 0,58	+3,1	11,96		
27,0	29,35 ± 0,50	+2,35	12,96		
33,0	35,73 ± 0,72	+2,73	9,41		
37,0	39,55 ± 0,50	+2,55			

ср. 2,24 сек/мВ

ср. 2,36 ± 0,33

$\bar{y}_{генер.} = 2 \text{ мА} (n=3)$

1				
2	7,4	+5,4		
5	10,3	+5,3		
12	17,4	+5,4		
17	21,3	+4,3		
19	26,0	+7,0		
32	37,2	+5,2		
		ср. 5,5		

Полученные результаты представлены в таблицах 2,3 и на рис. 5,6. Из графиков, помещенных на рис. 5, видно, что наблюдается линейная зависимость между величиной предельного анодного тока окисления на индикаторном электроде, выраженного в  $\mu\text{A}$ , и временем генерации. С ростом величины генераторного тока угол наклона этих прямых на рис. 5 растет следующим образом:

$I_{\text{ген}}$ mA	0,5	1,0	2,0
$\text{tg} \alpha$ мВ/сек	3,2	6,4	13,2

Из данных, помещенных в таблице 2, можно сделать следующие выводы. Во-первых, с ростом величины генераторного тока растет величина отклонения фактического потенциала (тока) на индикаторном электроде от заданного:

$I_{\text{ген}}$ mA	0,5	1,0	2,0
------------------------	-----	-----	-----

Отклонение  
мВ (сред.  
результат)  $+1,3 \pm 0,16$ ;  $+2,36 \pm 0,33$ ;  $+5,5 \pm 0,6$

Отсюда следует, что, зная величину отклонения, можно установить в индикаторной системе такое значение потенциала, чтобы автомат отключил ток в требуемой точке. Из этих данных видно, что не следует выбирать конечное значение потенциала выше 17 мВ ( $1,7 \mu\text{A}$ ), так как воспроизводимость достижения заданного значения при более высоких потенциалах ухудшается. Полученные результаты позволяют оценить ошибку воспроизводимости, которая связана с данной системой регистрации конечной точки. Так при  $I_{\text{ген}}$ , равном 0,5 и 1,0 mA, неконтролируемое отклонение составляет величину  $\sim 0,7$  сек, что соответствует 0,4 и 0,8 мкг плутония.

На рис. 6 изображены кривые, показывающие зависимость между временем генерации и потенциалом индикаторного электрода при различных значениях генераторного тока. На этих

Таблица 3

Влияние потенциала индикаторного электрода на точность и воспроизводимость результатов определения бихромата калия  
 $I_{\text{ген.}} = 1 \text{ мА}$ , навеска раствора бихромата  $\sim 0,1 \text{ г}$  (120-200 мкг хрома)

№/п	Заданный потенциал индикаторного электрода, мВ	Разность между взятым и найденным количеством $\sigma_{\text{г}}(\sigma_{\text{г}}) (\sigma_{\text{г}}=4)\%$	Ошибка воспроизводимости среднего результата, %
I.	930	- 0,81	$\pm 0,20$
2.	700	- 1,20	$\pm 0,29$
3.	600	- 0,61	$\pm 0,14$
4.	600	- 1,10	$\pm 0,06$
5.	590	- 1,11	$\pm 0,27$
6.	580	- 1,08	$\pm 0,06$
7.	575	- 0,91	$\pm 0,09$
8.	570	- 0,37	$\pm 0,91$
9.	550	+ 0,07	$\pm 0,75$
10.	550	- 0,43	$\pm 0,48$
11.	530	- 0,30	$\pm 0,54$
12.	520	- 0,79	$\pm 0,48$
13.	502,7	+ 0,17	$\pm 0,32$
14.	500	+ 0,45	$\pm 0,39$
15.	480	+ 1,52	$\pm 0,22$
16.	480	+ 1,18	$\pm 0,36$

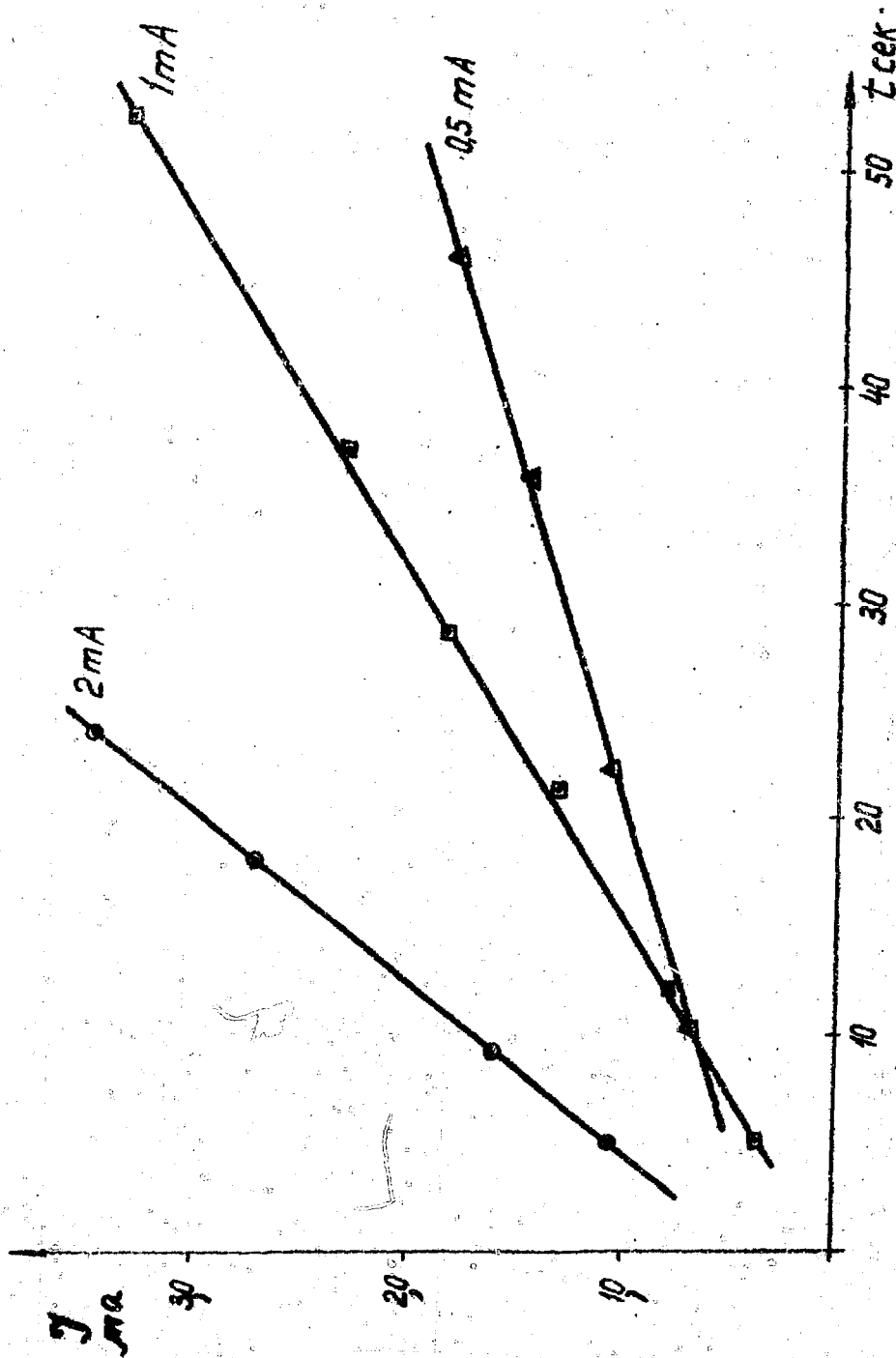


Рис. 5. Зависимость индикаторного тока от времени генерации

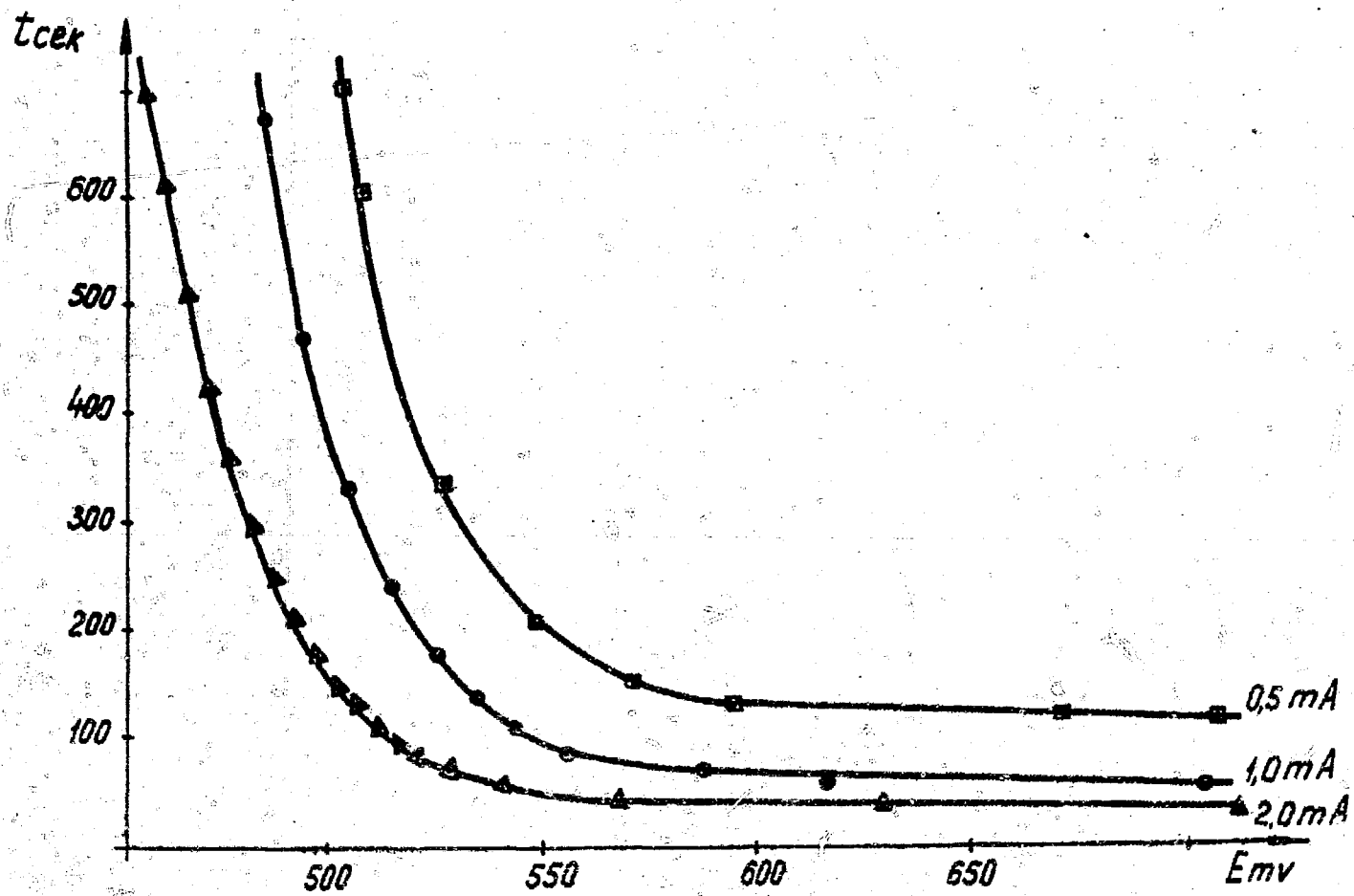


Рис. 6. Зависимость потенциала индикаторного электрода от времени генерации

кривых можно выделить два линейных участка: один лежит в области потенциалов  $\sim$  до 600 мв и второй — примерно от 500 мв и выше. Первому участку отвечает небольшой избыток ионов двухвалентного железа в фоновом растворе. Если на первом участке для изменения потенциала на 1 мв требуется 0,16 — 0,05 сек, то на втором — 24—12 сек. Из данных, помещенных в таблице 3, видно, что от потенциала индикаторного электрода зависит как точность, так и воспроизводимость результатов определения. Систематическая ошибка равна  $-0,90 \pm 0,20\%$  в области потенциалов от 0,930 до 0,575 в и  $+1,0 \pm 0,5\%$  в области потенциалов 0,500—0,480 в. В промежуточной области от 0,570 до 0,500 в систематическая ошибка меняется по величине и меняет знак. В этом же интервале наблюдается наибольшая ошибка воспроизводимости.

Таким образом, при потенциометрическом режиме индикации конечной точки в автоматическом режиме можно уточнить потенциал в интервале 0,700 — 0,580 в или 0,500—0,480 в. Однако следует отдать предпочтение интервалу 0,700 — 0,580 в, так как в этой области величина систематической ошибки более стабильна.

#### 4. ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМАТА КАЛИЯ И ПЛУТОНИЯ

Для выяснения величины ошибки воспроизводимости было проведено определение хромата калия и плутония в выбранных условиях. Данные этих определений приведены в таблице 4. Из данных этой таблицы видно, что ошибка воспроизводимости уменьшается при увеличении количества определяемого вещества с 2,58% (при навеске 18—25 мкг хрома (VI)) до 0,22% (при навеске 300—350 мкг) при потенциометрической индикации и с 1,32% до 0,27% при амперометрической индикации. Как видно, ошибка воспроизводимости не зависит от способа индикации конечной точки в автоматическом режиме титрования.

Для проведения анализов можно использовать как потен-

Таблица 4

Ошибки воспроизводимости определения бихромата калия и плутония при потенциметрическом и амперометрическом способах автоматической регистрации конечной точки

№/п.	Метод индикации конечной точки	Определяемый элемент	Взято на анализ Сг (УГ) мкг	Относительное стандартное отклонение для 75% вероятности, %	Кол-во определений
1.	( $E_{ген} = 600$ мВ, $I_{ген} = 1$ мА), потенциметрический	Сг(УГ)	18-25	2,58	6
2.	( $E_{ген} = 600$ мВ, $I_{ген} = 1$ мА) потенциметрический	Сг(УГ)	125-150	0,29	7
3.	"	"	300-350	0,22	7
4.	амперометрический $E_{полар} = 950$ мВ $I_{ген} = 1$ мА) $\Delta U \sim 5$ мВ)	"	18-25	1,32	7
5.	"	"	120-180	0,55	7
6.	"	"	330-500	0,27	7
7.	"	Рц(УГ)	(1 мл) 0,940 мг	0,60	8

потенциометрический, так и амперометрический метод индикации конечной точки. Первый метод более прост в исполнении, а второй — точнее при определении малых количеств вещества.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана и испытана установка для кулонометрии при контролируемой силе тока, которая может работать как с потенциометрическими, так и с амперометрическими методами регистрации конечной точки в автоматическом режиме. По сравнению с известными установками прибор отличается большей надежностью и простотой. Найдены оптимальные условия титрования бихромата калия и плутония (VI) ионами электрогенерированного железа (II). При потенциометрической индикации заданный потенциал должен лежать в области 0,580 — 0,700 мВ, а при амперометрическом способе наиболее воспроизводимые результаты получаются в том случае, когда конечное значение тока в индикаторной системе не превышает 1,7 мкА (17 мВ при  $R = 10 \text{ к}\Omega$ ).

При изучении аналитических возможностей установки в автоматическом режиме титрования бихромата калия были получены следующие результаты: при титровании 120–500 мкг  $\text{Cr}$  относительное стандартное отклонение единичного определения для  $n = 7$ ,  $\lambda = 0,75$  составляет 0,25% при потенциометрической индикации и 0,4% — для амперометрической. Полученные ошибки при титровании бихромата калия подтвердились результатами определения плутония. Установка используется для определения плутония в двуокиси и при стандартизации его растворов.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Зовуля А.П. Кулонометрический анализ. Изд-во "Химия" Л. (1968).
2. Waterbury G.R., Metz C.K. Anal.Chem., 29, (1959) 1417
3. Carson W.N. Anal.Chem, 25, 226-230 (1953).
4. Делахей П. Новые методы и приборы в электрохимии. Изд-во "Иностранная литература" М. (1957).
5. Агасян П.К. Журнал Всесоюзного химического общества им. Менделеева, IX, 2 (1964) 167.
6. Сенкевич В.В., Сорока А.А., Подоляко А.А. Изв. АН Молдавская ССР, серия биологических и химических наук (1964) 61-66; Реферативный журнал "Химия" 1965, 18Д55.
7. Векслер М.А., Денисов С.С. Автоматизация химических анализов растворов. Изд-во "Химия", М. (1965).
8. Кучис Е., Ябутис Т. Гальваностат, Радио, 12 (1964) 45-46.
9. Сусленникова В.И., Киселева Е.К. Руководство по приготовлению титровальных растворов. Изд-во "Химия" М.-Л. (1964).
10. Сонгина О.А. Амперометрическое титрование. Изд-во "Химия" М. (1964).

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

1. ВВЕДЕНИЕ .....	3
2. УСТРОЙСТВО ПРИБОРА, ЕГО ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И ПРИНЦИП АВТОМАТИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИИ КОНЕЧНОЙ ТОЧКИ .....	3
3. ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ТИТРОВАНИЯ В АВТОМА- ТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ ПРИБОРА..	8
3.1. Реактивы, ячейка .....	9
3.2. Выбор оптимального потенциала поляризации индикаторного электрода .....	9
3.3. Выбор оптимальных значений потенциала и тока в индикаторной системе, до которых необходимо проводить титрование.....	II
4. ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИХРОМАТА КАЛИЯ И ПЛУТОНИЯ .....	20
5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	22
ЛИТЕРАТУРА .....	23

Рукопись поступила в ре-  
дакцию ОНТИ  
21 февраля 1972 г.

Отпечатано в Научно-исследовательском институте атомных реакторов  
им. В.И.Ленкина

---

Т.03429 от 20.1.72. Цена 150.

1,2 уч.-изд. листа

Редактор Вязова Н.Л.

Март, 1972.