

А.Е. Пасека, В.К. Чеботарёв, Е.Г. Ильина, И.Ю. Полякова

**Определение ионов Pb²⁺, Sb³⁺, Cd²⁺
потенциометрическим титрованием
дигептилдитиофосфатом калия**

A.E. Paseka, V.K. Chebotarev, E.G. Ilyina, I.Yu. Polyakova

**Determination of Pb²⁺, Sb³⁺, Cd²⁺ Ions
by Potentiometric Titration
with Potassium Diheptyldithiophosphate**

Теоретически обоснована возможность использования дигептилдитиофосфата калия в потенциометрическом титровании ионов Pb²⁺, Sb³⁺, Cd²⁺ по степеням протекания реакций. Приведены методики их титрования с применением индикаторного электрода из серебра и результаты исследования влияния на них посторонних ионов.

Ключевые слова: прогноз, степень протекания реакции, индикаторный электрод, потенциометрическое титрование, дигептилдитиофосфат калия.

Possibility to use potassium dimethyldithiophosphate in potentiometric titration of Pb²⁺, Sb³⁺, Cd²⁺ ions have been defined theoretically basing on reaction proceeding degrees. The paper describes instruction on ions titration with silver indicator electrode and influence of the other ions on this process.

Key words: prognostication, reaction proceeding degree, indicator electrode, potentiometric titration, potassium diheptyldithiophosphate.

Дигептилдитиофосфат калия (ДГДТФК) – серосодержащий органический реагент, алкильное производное дитиофосфорной кислоты, общая формула дигептилдитиофосфата калия – (C₇H₁₅O)₂P(S)SK. ДГДТФК содержит одновременно тионную (P=S) и тиольную (–S–) функциональные группы, благодаря которым он образует устойчивые малорастворимые в воде внутрикомплексные соединения с ионами металлов, имеющими заполненные или почти заполненные d-орбитали (сульфидобразующие ионы металлов). С сульфидобразующими ионами металлов атом серы тиольной формы образует ковалентную связь по обменному механизму, а тионной формы – по донорно-акцепторному.

Прогноз возможности использования дигептилдитиофосфата калия в качестве потенциометрического титранта основывается на известных ионных произведениях (ИП) комплексов реагента, степенях

протекания индивидуальных реакций (СП%) и в двухкомпонентных смесях (СП%), теоретических кривых титрования. Опираясь на известные ионные произведения (ИП) комплексов реагента [1, с. 68] с сульфидобразующими ионами металлов и уравнение Чеботарёва-Краева (1) для индивидуальных степеней протекания реакций (СП), рассчитаны их значения для реакций осаждения–комплексобразования дигептилдитиофосфатом калия (табл. 1).

$$СП = 100 - C_{Me^{m+}, A^{n-}} (n \cdot C_{Me^{m+}} + m \cdot C_{A^{n-}}) \cdot C_{Me^{m+}}^{-1} \cdot C_{A^{n-}}^{-1} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где C_{Me^{m+}, Aⁿ⁻} – равновесные концентрации ионов Me^{m+} и Aⁿ⁻ в точке стехиометричности (т.с.), моль/л, C_{Me^{m+}}, C_{Aⁿ⁻} – исходные концентрации ионов в моль/л, m, n – стехиометрические коэффициенты химической реакции [2, с. 9].

Таблица 1

Ионные произведения дигептилдитиофосфатных комплексных соединений и индивидуальные степени протекания реакций

MeA _m	HgA ₂ HgA TlA ₃	AgA PdA ₂ SeA ₄	TeA ₄ BiA ₃ CuA	SbA ₃ PbA ₂ InA ₃	SnA ₂ CdA ₂ AsA ₃	GaA ₃ TlA NiA ₂	ZnA ₂ CoA ₂
ИП _{MeA_m}	3,72·10 ⁻³⁷ 2,04·10 ⁻¹⁹ 1,82·10 ⁻³⁶	8,32·10 ⁻¹⁸ 5,01·10 ⁻²⁶ 8,71·10 ⁻⁴⁰	7,24·10 ⁻³⁹ 5,37·10 ⁻²⁹ 7,76·10 ⁻¹⁴	2,57·10 ⁻²⁴ 3,39·10 ⁻¹⁷ 2,40·10 ⁻²²	4,47·10 ⁻¹⁴ 5,01·10 ⁻¹⁴ 1,66·10 ⁻¹⁷	1,35·10 ⁻¹⁶ 2,24·10 ⁻⁸ 9,12·10 ⁻¹²	1,55·10 ⁻¹⁰ 6,16·10 ⁻¹⁰
СП%	99,9(7)8 99,9(5)1 99,9(4)8*	99,9(4)4 99,9(4)3 99,9(3)7	99,9(3)6 99,9998 99,9994	99,998 99,994 99,993	99,933 99,930 99,888	99,811 99,701 99,604	98,986 98,392

* – 99,9(4)8 = 99,999998.

Таблица 2

Степени протекания реакций двухкомпонентных смесей ионов с дигептилдитиофосфатом калия (*СП' > 99,995 ≈ 100,0%)

Ионы	Hg ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Ag ⁺	Pd ²⁺	Cu ⁺	П ³⁺	Se ⁴⁺	Te ⁴⁺	Bi ³⁺	Pb ²⁺	Sb ³⁺	In ³⁺	Sn ²⁺	Cd ²⁺	As ³⁺	Ga ³⁺
Hg ²⁺		70,20	99,98	100,0*	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Hg ₂ ²⁺	70,20		97,55	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Ag ⁺	100,0	97,55		99,98	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Pd ²⁺	100,0	100,0	99,98		72,27	89,55	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Cu ⁺	100,0	100,0	100,0	72,27		53,11	99,87	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
П ³⁺	100,0	100,0	100,0	89,55	53,11		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Se ⁴⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	99,87	100,0		87,97	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Te ⁴⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	87,97		90,30	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Bi ³⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	90,30		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Pb ²⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0		43,84	97,27	99,92	99,93	100,0	100,0
Sb ³⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	43,84		98,93	100,0	100,0	100,0	100,0
In ³⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	97,27	98,93		99,60	99,66	100,0	100,0
Sn ²⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,92	100,0	99,60		10,78	97,87	99,47
Cd ²⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,93	100,0	99,66	10,78		97,61	99,41
As ³⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	97,87	97,61		87,70
Ga ³⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,47	99,41	87,70		

По данным таблицы 1 возможно определение 16 сульфидобразующих ионов, значения СП которых выше порогового. Пороговое значение индивидуальной степени протекания реакции в т.с. составляет 99,80% (СП_{пор.}). В этом случае скачок концентраций в конечной точке титрования (к.т.т.) достаточный по величине, и погрешность определений не превышает 1%. Это подтверждено теоретически, по кривым титрования, и экспериментально на многочисленных примерах. Предельная степень протекания аналитической реакции – 99,71% (СП_{пред.}), при этом уже нельзя проводить определения, так как скачок не фиксируется [1, с. 31]. То есть возможны титрования при СП от 99,80 до 100,0%, при фиксации к.т.т. любым способом: визуальным при подборе индикатора; кондуктометрическим при изменении электропроводности в процессе титрования; амперометрическим при протекании электрохимической реакции на индикаторном электроде; потенциметрическим при подборе индикаторного электрода и т.д.

Для прогноза избирательности титрования индивидуального иона или двух- и многокомпонентных смесей веществ рассчитан ряд последовательности протекания реакций: Hg²⁺, Hg₂²⁺, Ag⁺, Pd²⁺, Cu⁺, П³⁺, Se⁴⁺, Te⁴⁺, Bi³⁺, Pb²⁺, Sb³⁺, In³⁺, Sn²⁺, Cd²⁺, As³⁺, Ga³⁺. Расположив этот ряд по горизонтали и вертикали и рассчитав степени протекания реакций (Me₁^{m+} + Me₂ⁿ⁺ + (m+n) A⁻ = Me₁A_m + Me₂A_n) двухкомпонентных смесей ионов вертикального ряда с каждым из ионов горизонтального по уравнению (2), получили весьма информативную таблицу 2.

$$СП' = 100 - \text{ИП}_{Me_1, A_m} \cdot \text{ИП}_{Me_2, A_n} \cdot C_{Me_1^{m+}}^{-1} \cdot C_{Me_2^{n+}}^m \cdot V_{(Me_1^{m+} + Me_2^{n+})}^{m-n} \cdot (V_{(Me_1^{m+} + Me_2^{n+})} + V_{A^-})^n \cdot 100\%, \quad (2)$$

где ИП_{Me₁, A_m}, ИП_{Me₂, A_n} – ионные произведения внутримолекулярных соединений, C_{Me₁^{m+}}, C_{Me₂ⁿ⁺} – исходные концентрации ионов Me₁^{m+}, Me₂ⁿ⁺ в моль/л, V_(Me₁^{m+} + Me₂ⁿ⁺), V_{A⁻} – объемы растворов участников реакции в мл, m, n – стехиометрические коэффициенты в реакциях [2, с. 18].

По данным таблицы 2 спрогнозирована избирательность возможного титрования ионов в рядах. Например, определению ионов Hg²⁺ по прогнозу мешают только ионы Hg₂²⁺, так как их СП' = 70,20%. Это значение меньше СП'_{пор.} = 99,40%, при котором на кривых титрования возникают достаточные по величине скачки потенциалов [1, с. 46]. С остальными ионами ртуть (II) может титроваться в двухкомпонентных смесях с двумя скачками титрования. Определению ионов Sb³⁺ мешают ионы Pb²⁺, In³⁺, так как их СП' < 99,40%, а ионов Pb²⁺ – ионы Sb³⁺, In³⁺, так как их СП' составляют 43,84 и 97,72% соответственно. Определению ионов Cd²⁺ мешают ионы Sn²⁺, As³⁺, так как их СП' < 99,40%. Остальные ионы из приведенного ряда последовательности по прогнозу не мешают определению ионов Pb²⁺, Sb³⁺, Cd²⁺. Наименее избирательно титруются ионы As³⁺, их определению мешают ионы Sn²⁺, Cd²⁺, Ga³⁺, с остальными ионами они могут титроваться в двухкомпонентных смесях с двумя скачками титрования.

Таблица 2 дает информацию о возможности титрования 106 двухкомпонентных смесей, для которых значения СП' больше пороговой степени протекания реакции для двухкомпонентных систем, например, $Ag^+ - Cu^+$, $Pb^{2+} - Cd^{2+}$, $Sb^{3+} - Cd^{2+}$ и т.д. Для определения возможности титрования смесей трех и более катионов надо, чтобы степени протекания аналитической реакции второго компонента в двухкомпонентной смеси с третьим, третьего с четвертым и далее были более 99,40%. Возможны титрования трехкомпонентных смесей: $Ag^+ - Cu^+ - Pb^{2+}$, $Pi^{3+} - Bi^{3+} - Pb^{2+}$ и т.д. (всего 374 сочетания); четырехкомпонентных: $Ag^+ - Cu^+ - Pb^{2+} - Cd^{2+}$, $Pi^{3+} - Bi^{3+} - Pb^{2+} - Sn^{2+}$ и т.д. (всего 754 сочетания); пятикомпонентных: $Hg^{2+} - Ag^+ - Cu^+ - Pb^{2+} - Sn^{2+}$, $Pi^{3+} - Bi^{3+} - Pb^{2+} - Sn^{2+} - Ga^{3+}$ и т.д. (всего 855); 529 шести-; 162 семи-; 19 восьмикомпонентных смесей. Титрование девятикомпонентных смесей ионов из приведенного ряда последовательности по прогнозу невозможно.

Выбор индикаторных электродов в потенциометрических титрованиях можно спрогнозировать, исходя из типа протекающей аналитической реакции и природы ионов, принимающих в ней участие. В качестве индикаторных электродов можно использовать металлические электроды из Hg, Ag, ионоселективные на соответствующие ионы металлов и сульфид-ионы, платиновый окислительно-восстановительный электрод. Наилучшими электродами будут те, ионы материала которых дают наиболее устойчивые соединения с реагентом. Такие ионы и соответствующие им электроды образуют различные электрохимические системы. На них протекают индикаторные электрохимические реакции, и их потенциалы определяются соответствующими уравнениями.

Возможно применение электродов из Hg и Ag в качестве индикаторных, так как их потенциалы зависят от концентрации ионов материала электрода и от величины ионного произведения внутриккомплексного

соединения с ионами ДГДФ. Чем меньше $ИП_{MeA_n}$, тем больше скачок потенциалов в к.т.т. Из таблицы 1 видно, что ИП HgA_2 и AgA имеют наименьшие значения, следовательно, скачки потенциалов будут наибольшими. Также можно использовать индикаторные электроды из Hg и Ag при титровании «чужих» по отношению к материалу электрода ионов. В этом случае скачок потенциалов зависит от разности ИП MeA_n и HgA_2 или AgA , в результате скачки потенциалов будут меньше. Из-за высокой токсичности ртути лучше брать индикаторный электрод из серебра. Индикаторные электроды из Ag (Hg) для определения одноименных ионов до т.с. действуют как Ag^+/Ag (Hg^{2+}/Hg) – электроды I рода. На электроде протекает следующая электрохимическая реакция: $Ag^+ + e \leftrightarrow Ag$, и равновесный потенциал вычисляется по такому уравнению: $E = E_{Ag^+/Ag}^\circ + 0,059 \lg a_{Ag^+}$. В случае «чужих» ионов система работает как электрод III рода – Me^{n+} , MeA_n , AgA/Ag , на нем протекает электрохимическая реакция $Me^{n+} + ne + n AgA \leftrightarrow MeA_n + nAg$, и равновесный потенциал находится по уравнению

$$E = E_{Ag^+/Ag}^\circ + 0,059 \lg ИП_{AgA} - \frac{0,059}{n} \lg ИП_{MeA_n} + \frac{0,059}{n} \lg a_{Me^{n+}}$$

После т.с. в растворе имеется избыток ионов реагента (A^-), индикаторный электрод из Ag (Hg) действует как электрод II рода – A^- , AgA/Ag , на нем протекает электрохимическая реакция $AgA + e \leftrightarrow Ag + A^-$, и равновесный потенциал вычисляется по уравнению $E = E_{A^-, AgA/Ag}^\circ - 0,059 \lg a_{A^-} = E_{Ag^+/Ag}^\circ + 0,059 \lg ИП_{AgA} - 0,059 \lg a_{A^-}$ [1, с. 70; 3, с. 143–144].

В процессе титрования «чужих» ионов не всегда имеет место смена электродных электрохимических реакций. Так, при титровании ионов Sb^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} в растворе до т.с. и после нее индикаторный электрод из серебра работает как электрод II рода. Это можно объяснить не очень большой устойчивостью образующихся комплексов и отрицательными значениями

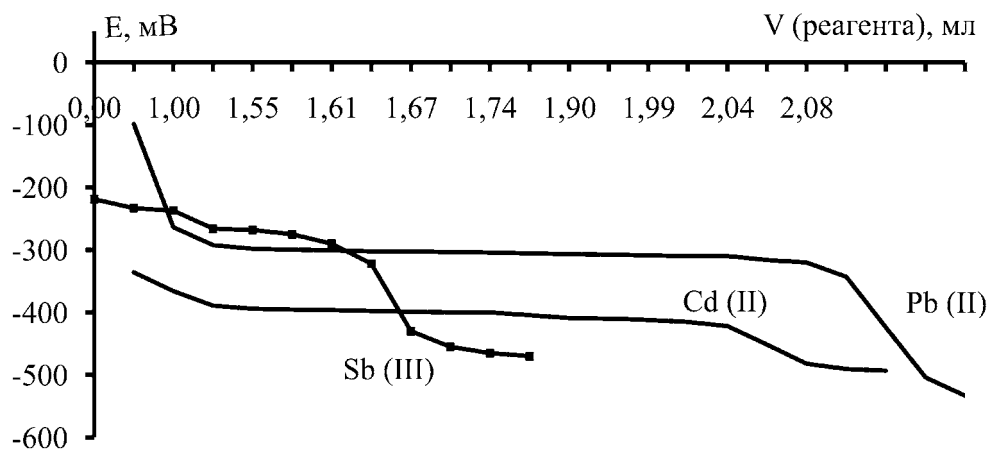


Рис. 1. Интегральные кривые потенциометрических титрований ионов Sb (III), Cd (II), Pb (II) ДГДФК на индикаторном электроде из серебра

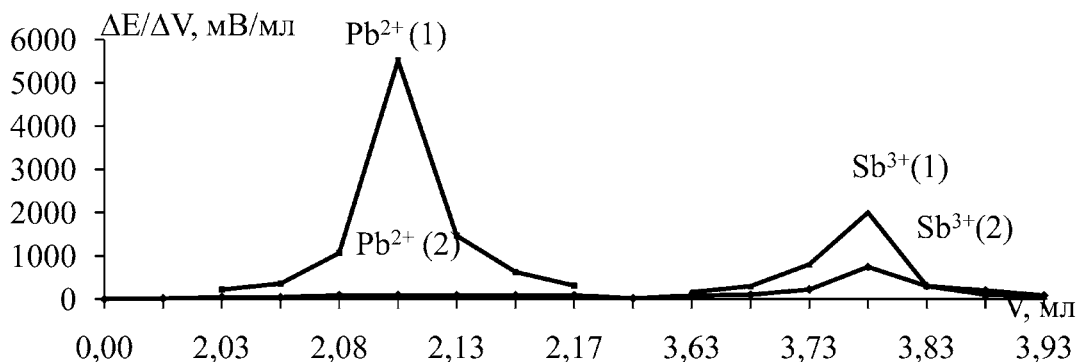


Рис. 2. Дифференциальные кривые индивидуальных (1) титрований ионов Pb^{2+} и Sb^{3+} и их двухкомпонентной смеси (2) раствором ДГДФК

стандартного электродного потенциала ДГДФК. Уже при первых порциях ДГДФК в растворе присутствуют его анионы, приводящие к резкому переходу потенциала в отрицательную область. Последующие порции ДГДФК приводят к незначительным изменениям потенциала до т.с. и затем к резкому переходу в более отрицательную область потенциала после т.с. в связи с избытком ионов реагента. Скачок потенциалов происходит вследствие резкого изменения концентраций дигептилдитиофосфат-ионов перед и за т.с. [4, с. 81]. Эти предположения подтверждают интегральные кривые титрования ионов Sb^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ДГДФК калия (рис. 1).

Разработаны методики потенциометрического титрования ионов Sb^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} с использованием индикаторного электрода из серебра. Верхняя граница интервала pH обусловлена началом гидролиза определяемых ионов, а нижняя – устойчивостью ДГДФК в кислых средах. В сильноокислых средах наблюдаются уменьшение скачка потенциала и его смещение в область больших объемов реагента вследствие образования достаточно слабо диссоциирующей ДГДФК кислоты. Оптимальные интервалы pH: Sb^{3+} – 1,0 М

HCl – 2,6; Pb^{2+} – 0,6 М HNO_3 – 5,52; Cd^{2+} – 1,3 – 8,15. Найдены оптимальные интервалы концентраций ионов: Sb^{3+} – 17,0 – 101,3, Pb^{2+} – 72,0 – 1408,5, Cd^{2+} – 20,6 – 821,9 мкг/мл. Относительная ошибка определения не превышает 1%. Изучено мешающее влияние различных ионов на титрование ионов Pb^{2+} , Sb^{3+} , Cd^{2+} .

Определению Sb^{3+} не мешают ионы Ga^{3+} , Ag^+ , PO_4^{3-} в любых количествах, мешают – ионы In^{3+} , Pb^{2+} (рис. 2), $Sb(V)$, $As(V)$; определению Pb^{2+} не мешают ионы Hg^{2+} , Pd^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ , Bi^{3+} , Tl^+ , Zn^{2+} (присутствие трех последних ионов уменьшает величину скачка потенциала в точке стехиометричности), мешают – ионы Sb^{3+} , In^{3+} . На рисунке 2 приведены дифференциальные кривые титрования индивидуальных ионов Pb^{2+} и Sb^{3+} (линии 1) и их двухкомпонентной смеси (линия 2). При титровании двухкомпонентной смеси Pb^{2+} – Sb^{3+} наблюдается один скачок потенциала, что соответствует теоретическому прогнозу, так как их СП составляет 43,84%, что меньше порогового значения для двухкомпонентных смесей – 99,40%. Титрование двухкомпонентной смеси Cu^{2+} – Pb^{2+} (рис. 3) с двумя скачками потенциала возможно в присутствии насыщенного раствора KNO_3 . При титровании этой смеси

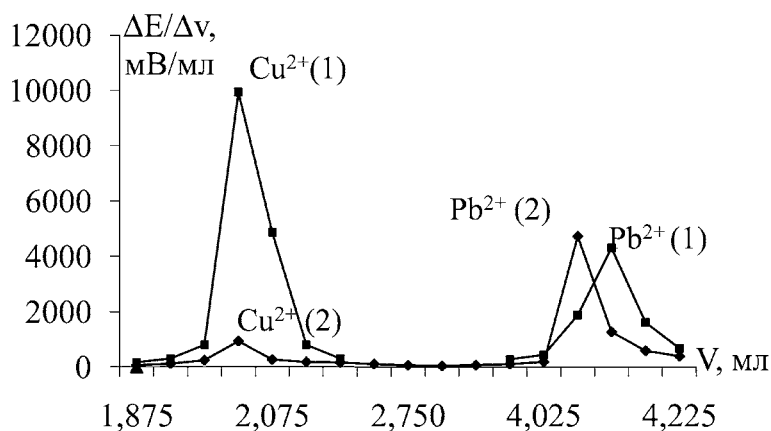


Рис. 3. Дифференциальные кривые индивидуальных (1) титрований ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} и их двухкомпонентной смеси (2) раствором ДГДФК

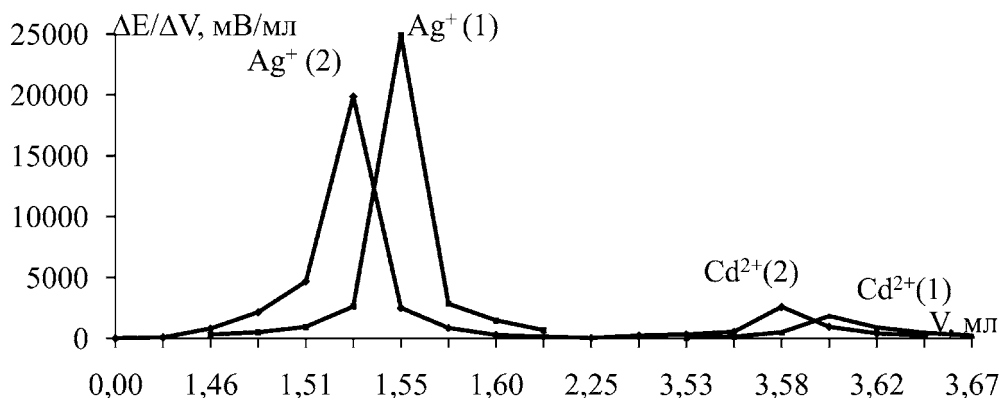


Рис. 4. Дифференциальные кривые индивидуальных (1) титрований ионов Ag^+ и Cd^{2+} и их двухкомпонентной смеси (2) раствором ДГДФК

без KNO_3 прослеживается один суммарный скачок потенциала. Возможно, что присутствие KNO_3 уменьшает сорбционные процессы заряженного комплекса свинца на осадке комплекса меди. В процессе титрования двухкомпонентных смесей отмечается уменьшение скачков потенциала первого определяемого иона по сравнению с индивидуальными титрованиями. Величина первого скачка в двухкомпонентной смеси лимитирована концентрацией ионов реагента, резко уменьшающейся вследствие взаимодействия с ионами второго определяемого элемента. То же наблюдается при титровании многокомпонентных смесей. Определению Cd^{2+} мешают ионы Ag^+ (рис. 4), V^{3+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , мешают – ионы Sn^{2+} , As^{3+} . При титровании смеси Ag^+ – Cd^{2+} первыми титруются ионы Ag^+ по прогнозу. На дифференциальной кривой титрования смеси фиксируется смещение скачков потенциала, вызванное сорбционными процессами.

На рисунке 5 приведены дифференциальные кривые титрования индивидуальных ионов Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} (линия 1) и их трехкомпонентной смеси (линия 2). Первыми в соответствии с рядами последовательности титруются ионы Ag^+ , вторыми – Cu^{2+} , затем – Pb^{2+} . Титрование ионов Cu^{2+} ДГДФК сопровождается их восстановлением и образованием комплекса $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O})_2\text{PSSCu}$ и дисульфида реагента: $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O})_2\text{PSS} - \text{SSP}(\text{OC}_7\text{H}_{15})_2$. С остальными ионами реакция протекает по обменному механизму. Определен состав внутрикомплексных соединений: для $\text{Sb}(\text{III}) - 1 : 3$, для Pb^{2+} , $\text{Cd}^{2+} - 1 : 2$.

Таким образом, сделан прогноз возможности использования ДГДФК для индивидуального титрования 16 сульфидобразующих ионов, избирательности их определения, титрования двух- и многокомпонентных смесей. Спрогнозирован выбор индикаторных электродов для потенциометрических титрований

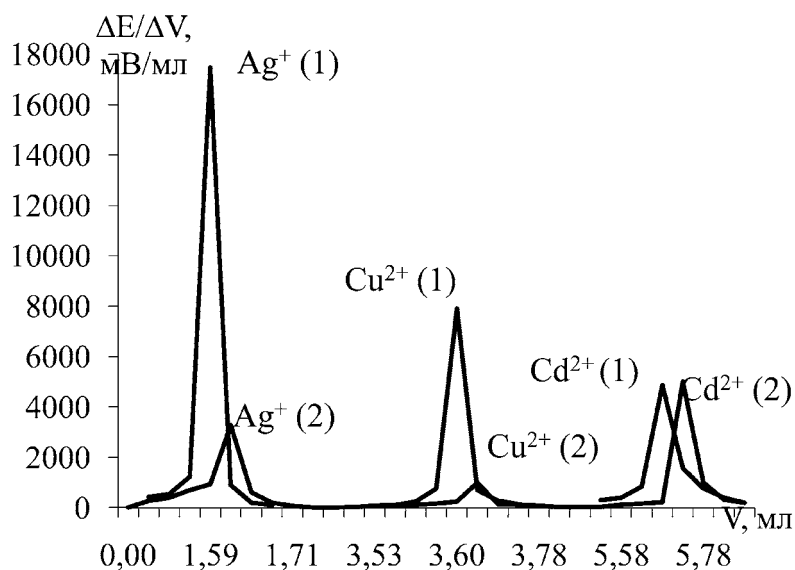


Рис. 5. Дифференциальные кривые индивидуальных (1) титрований ионов Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} и их трехкомпонентной смеси (2) раствором ДГДФК

ионов Sb^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ДГДФК. Разработаны методики потенциометрического титрования ионов Sb^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} с применением индикаторного электрода из серебра. Теоретический прогноз возможности индивидуальных определений, мешающего влияния посторонних ионов и взаимного влияния ионов Sb^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} при использовании дигептилдитиофосфата калия подтвержден практически.

Применяя предложенный подход, можно спрогнозировать использование дигептилдитиофосфата калия для анализа природных и техногенных объектов: руд, минералов, концентратов, полученных в результате их обогащения, сточных вод, электролитов гальванических покрытий и отработанных электролитов производства, содержащих сульфидобразующие ионы [5, с. 354–356, 486–487].

Библиографический список

1. Чеботарёв В.К. Прогнозирование в титриметрических методах анализа с использованием реакций комплексообразования и осаждения : монография. – Барнаул, 1999.
2. Чеботарёв В.К. Прогнозирование возможностей, направленное получение и практическое использование серосодержащих реагентов в потенциометрическом анализе : дис. в виде науч. докл. ... д-ра хим. наук. – Барнаул, 2003.
3. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н. Основы аналитической химии. Кн. 2 : Методы химического анализа. – М., 1999.
4. Пасека А.Е., Чеботарёв В.К., Ильина Е.Г., Терентьев Р.А., Опекунова Я.Н. Прогнозирование и практическое использование дигептилдитиофосфата калия в потенциометрическом титровании ионов Sb (III, V), Pb (II) // Известия АлтГУ. – 2009. – №3.
5. Федорченко И.М. Энциклопедия неорганических материалов. – Киев, 1977. – Кн. 2.