

*А.Е. Пасека, В.К. Чеботарев, Е.Г. Ильина,
И.Ю. Полякова, Р.А. Терентьев, К.В. Шапоренко*

Потенциометрическое титрование ионов Pb²⁺ некоторыми производными дитиофосфорной кислоты

*A.E. Paseka, V.K. Chebotarev, E.G. Ilyina,
I.Yu. Polyakova, R.A. Terentyev, K.V. Shaporenko*

Potentiometric Titration of Pb²⁺ Ions by Some Derivatives of Dithiophosphoric Acid

Сравниваются возможности использования некоторых производных дитиофосфорной кислоты в потенциометрическом титровании ионов Pb²⁺ по степеням протекания реакций. Описаны методики их титрования с использованием индикаторного электрода из серебра и результаты влияния посторонних ионов на определяемые.

Ключевые слова: прогноз, степень протекания реакции, индикаторный электрод, потенциометрическое титрование, дитиофосфорная кислота.

Цель работы – сравнить возможности использования диэтил-, дигептил- и дидецилдитиофосфатов калия в потенциометрическом титровании ионов Pb²⁺, используя подход со степенями протекания реакций.

Диэтил-, дигептил- и дидецилдитиофосфаты калия – алкильные производные дитиофосфорной кислоты, дающие прочные внутрикомплексные соединения с сульфидобразующими ионами металлов, малорастворимые в воде. В ряду алкильных производных дитиофосфорной кислоты наблюдается «эффект утяжеления», проявляющийся в увеличении устойчивости реагентов, их комплексов, уменьшении растворимости в водных растворах, в увеличении числа определяемых ионов.

Опираясь на методологический подход с использованием степеней протекания аналитических реакций, по известным из литературы [1, с. 68] константам равновесия протекающих реакций осаждения – комплексообразования ($Me^{m+} + mA = MeA_m$) рассчитаны значения степеней протекания индивидуальных реакций (СП) сульфидобразующих ионов с диэтил-, дигептил- и дидецилдитиофосфатами калия (табл. 1–3) по уравнению Чеботарёва–Краева (1):

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

где C_{Me^{m+}, A^-} – равновесные концентрации ионов Me^{m+} и A^- в точке стехиометричности, моль/л; $C_{Me^{m+}}$, C_{A^-} –

Possibilities to use some derivatives of dithiophosphoric acid in potentiometric titration of Pb²⁺ ions have been compared taking into account proceeding degrees. Method of ions titration with silver indicator electrode and results of influence of the other ions on the process are described.

Key words: prognostication, proceeding degree of reaction, indicator electrode, potentiometric titration, dithiophosphoric acid.

исходные концентрации ионов, моль/л, m – стехиометрический коэффициент химической реакции [2, с. 9].

По данным таблицы 1 наиболее избирательным реагентом является диэтилдитиофосфат калия. С его помощью можно определить 11 сульфидобразующих ионов, так как значения их СП больше СП_{пор.}, равного 99,8%. Значения СП скачки концентраций и потенциалов в конечной точке титрования – достаточные по величине и погрешность определений не превышает 1%. Предельная степень протекания индивидуальной реакции составляет 99,71% (СП_{пред.}). При этом уже нельзя проводить определения, так как скачок не фиксируется [1, с. 31]. Дигептилдитиофосфатом калия можно определять уже 16, а дидецилдитиофосфатом калия – 19 сульфидобразующих ионов. В таблицах 1–3 жирным шрифтом выделены ионы, не титрующиеся реагентами.

Для прогноза избирательности титрования каждого иона, титрующегося индивидуально производными дитиофосфорной кислоты, и титрования двух- и многокомпонентных смесей веществ рассчитаны **ряды последовательности** протекания реакций со всеми ионами из таблиц 1–3 значения, СП которых $\geq 99,80\%$. Ряды последовательности протекания реакций с **диэтилдитиофосфат калием**: Hg²⁺ – 96,93% – Hg₂²⁺ – 61,06% – Ag⁺ – 99,93% – TI³⁺ – 100,0% – Cu⁺ – 100,0% – Pd²⁺ – 100,0% – Bi³⁺ – 94,75% – Te(IV) – 71,67% – Sb³⁺ 50,75% – Pb²⁺ – 97,14% – Se(IV);

Таблица 1

Ионные произведения диэтилдитиофосфатных комплексных соединений и степени протекания их индивидуальных реакций

MeR _n	HgR ₂ TlR ₃ Hg ₂ R ₂ AgR	PdR ₂ BiR ₃ CuR TeR ₄	SbR ₃ PbR ₂ SeR ₄ InR ₃	SnR ₂ CdR ₂ AsR ₃ TlR	NiR ₂ CoR ₂ ZnR ₂ GaR ₃
ИП	1,41·10 ⁻³¹	4,26·10 ⁻²⁰	4,90·10 ⁻¹⁹	1,00·10 ⁻⁹	7,41·10 ⁻⁸
	2,24·10 ⁻³³	8,51·10 ⁻²¹	3,63·10 ⁻¹³	1,51·10 ⁻⁹	7,58·10 ⁻⁸
	4,79·10 ⁻¹⁶	6,31·10 ⁻¹¹	3,39·10 ⁻²¹	6,46·10 ⁻¹²	7,58·10 ⁻⁸
	1,23·10 ⁻¹⁵	3,02·10 ⁻²⁵	8,91·10 ⁻¹⁴	1,41·10 ⁻⁵	2,29·10 ⁻⁹
СП,%	100,0 ⁷	100,0	99,95	98,10	92,05
	100,0	99,99	99,86	97,83	91,99
	100,0	99,984	99,87	97,20	91,99
	100,0	99,98	99,04	92,50	87,84

Примечание: СП > 99,995% ≈ 100,0%.

Таблица 2

Ионные произведения дигептилдитиофосфатных комплексных соединений и степени протекания их индивидуальных 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	8,32·10 ⁻¹⁸	7,24·10 ⁻³⁹	2,57·10 ⁻²⁴	4,47·10 ⁻¹⁴	1,35·10 ⁻¹⁶	1,55·10 ⁻¹⁰
	2,04·10 ⁻¹⁹	5,01·10 ⁻²⁶	5,37·10 ⁻²⁹	3,39·10 ⁻¹⁷	5,01·10 ⁻¹⁴	2,24·10 ⁻⁸	6,16·10 ⁻¹⁰
	1,82·10 ⁻³⁶	8,71·10 ⁻⁴⁰	7,76·10 ⁻¹⁴	2,40·10 ⁻²²	1,66·10 ⁻¹⁷	9,12·10 ⁻¹²	
СП,%	100,0 ⁷	100,0	100,0	100,0	99,933	99,811	98,986
	100,0	100,0	100,0	99,994	99,930	99,701	98,392
	100,0	100,0	100,0	99,993	99,888	99,604	

Примечание: СП > 99,995% ≈ 100,0%.

Таблица 3

Ионные произведения дицилдитиофосфатных комплексных соединений и степени протекания их индивидуальных реакций

MeA _m	HgA HgA ₂ PdA ₂ AgA	TlA ₃ GaA ₃ SeA ₄ TeA ₄	BiA ₃ SbA ₃ InA ₃ CuA	PbA ₂ AsA ₃ CdA ₂ SnA ₂	TlA NiA ₂ CoA ₂ ZnA ₂
ИП _{MeA_m}	4,89·10 ⁻³⁵	1,82·10 ⁻³³	1,12·10 ⁻²⁷	3,24·10 ⁻¹⁸	2,88·10 ⁻¹⁰
	7,41·10 ⁻³⁵	3,80·10 ⁻¹⁸	4,17·10 ⁻²⁵	1,17·10 ⁻²¹	9,77·10 ⁻¹⁴
	7,24·10 ⁻²⁷	3,16·10 ⁻³⁷	6,61·10 ⁻²⁵	2,69·10 ⁻¹⁶	1,26·10 ⁻¹²
	2,88·10 ⁻¹⁷	4,90·10 ⁻³⁵	1,29·10 ⁻¹²	2,69·10 ⁻¹⁶	1,74·10 ⁻¹²
СП%	100,0 ⁷	100,0	100,0	100,0	99,966
	100,0	100,0	100,0	99,990	99,913
	100,0	100,0	100,0	99,988	99,796
	100,0	100,0	100,0	99,988	99,773

Примечание: СП > 99,995% ≈ 100,0%.

дигептилдитиофосфатом калия: Hg²⁺ – 70,2% – Sb³⁺ – 98,93% – In³⁺ – 99,6% – Sn²⁺ – 10,78% – Cd²⁺ – 97,61% – As³⁺ – 87,7% – Ga³⁺; дицилдитиофосфатом калия – Hg₂²⁺ – 98,46% – Hg²⁺ – 98,54% – Ag⁺ – 99,87% – Pd²⁺ – 99,98% – Cu⁺ – 35,74% – Tl³⁺ – 100,0 – Te(IV) – 90,3% – Bi³⁺ – 100,0% – Pb²⁺ – 43,84% – Se(IV) – 93,94% – Bi³⁺ – 98,45% – Tl⁺ – 86,55% –

Te(IV) – 85,0% – Pb²⁺ – 82,6% – Sb³⁺ – 46,0% – In³⁺ – 97,6% – Cd²⁺ – 0% – Sn²⁺ – 93,28% – As³⁺ – 99,43% – Ni²⁺ – 88,3% – Ga³⁺ – 58,0% – Co²⁺. Степени протекания реакций двухкомпонентных смесей (СП'), стоящие внутри каждой пары соединений, показывают, на сколько процентов реагент провзаимодействовал с первым компонентом на момент начала реакции со вторым компонентом. Например, в паре Hg²⁺ – 96,93% – Hg₂²⁺ ионы Hg²⁺ прореагировали с диэтилдитиофосфат-ионами на 96,93%, когда началась реакция с ионами Hg₂²⁺. То есть данная двухкомпонентная система будет титроваться с одним скачком потенциала, так как значение ее СП' меньше порогового (СП'_{пор}) для двухкомпонентных систем, составляющее 99,4%. А при титровании двухкомпонентной системы Ag⁺ – TI³⁺ диэтилдитиофосфат-ионами по прогнозу будут наблюдаться два скачка потенциала, так как их СП' = 99,93%, что больше порогового значения. Аналогичны рассуждения для рядов последовательности с дигептил- и дидецилдитиофосфатом калия.

Расположив эти ряды 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), получаются весьма информативные таблицы 4–6.

$$СП' = 100 - ИП_{Me_1A_m} \cdot ИП_{Me_2A_n} \cdot \frac{m}{n} \cdot C_{Me_1^{m+}}^{n-1} \cdot C_{Me_2^{n+}}^m \cdot V_{(Me_1^{m+} + Me_2^{n+})}^{\frac{m-n}{n}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где ИП_{Me₁A_m}, ИП_{Me₂A_n} – ионные произведения внутри комплексных соединений; C_{Me₁^{m+}}, C_{Me₂ⁿ⁺} – исходные концентрации ионов Me₁^{m+}, Me₂ⁿ⁺, моль/л; V_(Me₁^{m+} + Me₂ⁿ⁺), V_{A⁻} – объемы участников реакции в мл, V_{A⁻} = m · V_(Me₁^{m+} + Me₂ⁿ⁺); m, n – стехиометрические коэффициенты химической реакции [2, с. 18].

По данным таблиц 4–6 спрогнозирована избирательность возможного титрования ионов Pb²⁺ производными дитиофосфорной кислоты. Например, при титровании диэтилдитиофосфата калия ионам Pb²⁺ мешают ионы Bi³⁺, Te (IV), Sb³⁺, Se (IV), так как значения их СП' < 99,40%. Остальные ионы из ряда последовательности протекания реакций с диэтилдитиофосфатом калия определению Pb²⁺ мешать не будут, так как их значения СП' > СП'_{пор}. Определению ионов Pb²⁺ дигептилдитиофосфата калия мешают ионы Sb³⁺, In³⁺, так как их СП' составляют 43,84 и 97,72% соответственно [3, с. 71]. То есть при титровании дигептилдитиофосфатом калия ионов Pb²⁺ с ионами Sb³⁺, In³⁺ в двухкомпонентных смесях по прогнозу будет наблюдаться один скачок потенциала.

С остальными ионами ряда последовательности ионы Pb²⁺ в двухкомпонентных смесях будут титроваться дигептилдитиофосфатом калия с двумя скачками потенциала. Ионы Bi³⁺, TI³⁺, Te(IV), Sb³⁺, In³⁺, Cd²⁺, Sn²⁺ мешают определению ионов Pb²⁺ дидецилдитиофосфата калия, так как их СП' < СП'_{пор}. То есть по прогнозу ионы Pb²⁺ наиболее избирательно титруются в двух- и многокомпонентных смесях дигептилдитиофосфата калия.

По значениям СП для комплексов свинца предполагаем наибольшие скачки потенциалов, наиболее широкие интервалы концентраций и pH у дигептил- и дидецилдитиофосфатных комплексов. Практически определены оптимальные условия потенциометрических титрований ионов Pb²⁺ диэтилдитиофосфата, дигептилдитиофосфата и дидецилдитиофосфата калия с использованием индикаторного электрода из серебра и хлоридсеребряного электрода сравнения (табл. 7). Исследовано мешающее влияние ионов Cu²⁺, Ag⁺, Hg²⁺, Hg₂²⁺, TI³⁺, Bi³⁺, TI³⁺, Zn²⁺, Pd²⁺, Co²⁺, Sb³⁺, In³⁺, Ni²⁺ на определения ионов Pb²⁺ исследуемыми реагентами. При титровании смесей Hg²⁺ – Pb²⁺, TI³⁺ – Pb²⁺ (рис. 1), Ag⁺ – Pb²⁺, Cu²⁺ – Pb²⁺ диэтилдитиофосфатом калия происходят два скачка, ионы Pb²⁺ титруются вторыми, что соответствует теоретическому прогнозу. На рисунке 1 сплошными линиями показаны дифференциальные кривые титрования ионов TI³⁺ и Pb²⁺, а пунктирной линией – кривая титрования смеси. В процессе титрования двухкомпонентных смесей наблюдается уменьшение скачка потенциала первого определяемого иона по сравнению с индивидуальными титрованиями. Это явление наблюдается при использовании любых реагентов, так как величина первого скачка в двухкомпонентной смеси лимитирована концентрацией ионов реагента, резко уменьшающейся вследствие взаимодействия с ионами второго определяемого компонента. То же наблюдается при титровании многокомпонентных смесей. На кривой титрования смеси TI³⁺ – Pb²⁺ наблюдается смещение скачка титрования ионов Pb²⁺, что, возможно, объясняется сорбцией этих ионов на осадке комплекса таллия. Проведены титрования диэтилдитиофосфатом калия многокомпонентных смесей: Ag⁺ – Cu²⁺ – Pb²⁺,

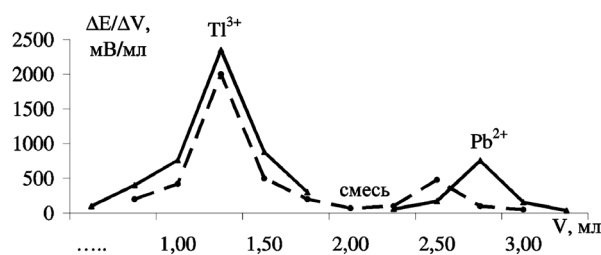


Рис. 1. Дифференциальные индивидуальные кривые титрования ионов TI³⁺ и Pb²⁺ и кривая титрования их смеси диэтилдитиофосфат-ионами

Таблица 4

Степени протекания реакций двухкомпонентных смесей сульфидобразующих ионов с ионами диэтилдитиофосфата

Ионы	Hg ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Ag ⁺	Tl ³⁺	Cu ⁺	Pd ²⁺	Bi ³⁺	Te(IV)	Sb ³⁺	Pb ²⁺	Se(IV)
Hg ²⁺		96,93	99,69	100,0'	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Hg ₂ ²⁺	96,93		61,06	99,97	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Ag ⁺	99,69	61,06		99,93	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Tl ³⁺	100,0	99,97	99,93		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Cu ⁺	100,0	100,0	100,0	100,0		100,0	99,77	99,92	99,94	99,95	99,99
Pd ²⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Bi ³⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	99,77	100,0		94,75	98,26	99,14	100,0
Te(IV)	100,0	100,0	100,0	100,0	99,92	100,0	94,75		78,78	95,42	99,99
Sb ³⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	99,94	100,0	98,26	78,78		50,75	99,72
Pb ²⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	99,95	100,0	99,14	95,42	50,75		96,59
Se(IV)	100,0	100,0	100,0	100,0	99,99	100,0	100,0	99,99	99,72	96,59	

Примечание: СП' > 99,995% = 100,0%.

Таблица 5

Степени протекания реакций двухкомпонентных смесей ионов с дигептилдитиофосфатом калия

Ионы	Hg ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Ag ⁺	Pd ²⁺	Cu ⁺	Tl ³⁺	Se(IV)	Te(IV)	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
Tl 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(IV)	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(IV)	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	100,0	99,47	99,41	87,70	

Ag⁺ – Tl³⁺ – Cu²⁺ – Pb²⁺ (рис. 2), титрующихся с тремя и четырьмя скачками потенциала, соответственно. Первыми титруются ионы Ag⁺, вторыми – ионы Tl³⁺, третьими – Cu²⁺ и четвертыми – ионы Pb²⁺. Титрование ионов Tl³⁺ и Cu²⁺ диэтилдитиофосфатом калия сопровождается их восстановлением и образованием комплексов (C₂H₅O)₂PSSTl, (C₂H₅O)₂PSSCu и дисульфида реагента: (C₂H₅O)₂PSS – SSP(OC₂H₅)₂.

Определению Pb²⁺ диэтилдитиофосфат калия не мешают ионы Hg²⁺, Pd²⁺, Cu²⁺ (рис. 3), Ag⁺, Bi³⁺, титрующиеся с двумя скачками потенциала. В этих двухкомпонентных смесях ионы Pb²⁺ титруются вторыми,

что соответствует прогнозу. При титровании смеси Cu²⁺ – Pb²⁺ дигептилдитиофосфатом калия реакция осаждения-комплексобразования с ионами Cu²⁺ сопровождается их восстановлением. Определению Pb²⁺ дигептилдитиофосфата калия мешают ионы Sb³⁺, In³⁺. То есть при титровании, например, двухкомпонентной смеси Pb²⁺ – Sb³⁺ (рис. 4) наблюдается один скачок потенциала, что соответствует теоретическому прогнозу, так как их СП' = 43,84%, что меньше СП'_{нор} [3, с. 71].

Титрование двухкомпонентных смесей ионов Pb²⁺ с Hg²⁺, Hg₂²⁺, Cu²⁺, Ag⁺ дидецилдитиофосфатом калия

Таблица 6

Степени протекания реакций двухкомпонентных смесей ионов с дидецилдитиофосфатом калия

Ионы	Hg ₂ ²⁺	Hg ²⁺	Ag ⁺	Pd ²⁺	Cu ⁺	Tl ³⁺	Se(IV)	Bi ³⁺	Tl ⁺	Te(IV)	Pb ²⁺	Sb ³⁺	In ³⁺	Cd ²⁺	Sn ²⁺	As ³⁺	Ni ²⁺	Ga ³⁺	Co ²⁺
Hg ₂ ²⁺		97,82	97,60	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	100,0	100,0	100,0
Hg ²⁺	97,82		99,78	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	100,0	100,0	100,0
Ag ⁺	97,60	99,78		99,81	100,0	99,99	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
Pd ²⁺	100,0	100,0	99,81		99,98	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
Cu ⁺	100,0	100,0	100,0	99,98		35,74	98,69	99,24	99,55	99,63	99,72	99,89	99,91	99,97	99,97	99,99	100,0	100,0	100,0
Tl ³⁺	100,0	100,0	99,99	99,98	35,74		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
Se(IV)	100,0	100,0	100,0	100,0	98,69	100,0		93,94	99,99	99,36	99,97	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Bi ³⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	99,24	100,0	93,94		98,45	83,53	97,41	99,73	99,83	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Tl ⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	99,55	100,0	99,99	98,45		17,03	39,47	76,55	79,89	93,20	93,20	98,38	99,64	99,89	99,90
Te ⁴⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	99,63	100,0	99,36	83,53	17,03		94,81	99,65	99,81	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Sb ³⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	99,89	100,0	100,0	99,76	76,55	99,65	81,96		36,91	98,72	98,72	99,96	100,0	100,0	100,0
In ³⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	99,91	100,0	100,0	99,85	79,80	99,81	86,74	36,91		97,98	97,98	99,94	100,0	100,0	100,0
Pb ²⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	99,72	100,0	99,97	97,00	39,47	94,81		81,96	86,74	98,80	98,80	99,91	100,0	100,0	100,0
Cd ²⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	99,97	100,0	100,0	100,0	93,20	100,0	98,80	98,72	97,98		0	92,47	99,72	99,96	99,98
Sn ²⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	99,97	100,0	100,0	99,99	93,20	100,0	98,80	98,72	97,98	0		92,47	99,72	99,96	99,98
As ³⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	99,99	100,0	100,0	100,0	98,38	100,0	99,91	99,96	99,94	92,47	92,47		99,48	99,97	99,99
Ni ²⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,64	100,0	100,0	100,0	100,0	99,72	99,72	99,48		87,53	92,25
Ga ³⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,89	100,0	100,0	100,0	100,0	99,96	99,96	99,97	87,53		63,77
Co ²⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,90	100,0	100,0	100,0	100,0	99,98	99,98	99,99	92,25	63,77	

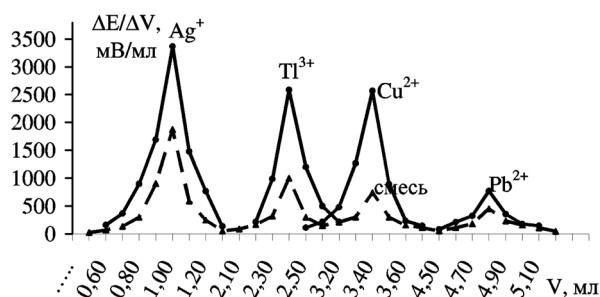


Рис. 2. Дифференциальные индивидуальные кривые титрования ионов Ag⁺, Tl³⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ и кривая титрования их смеси дидецилдитиофосфат-ионами

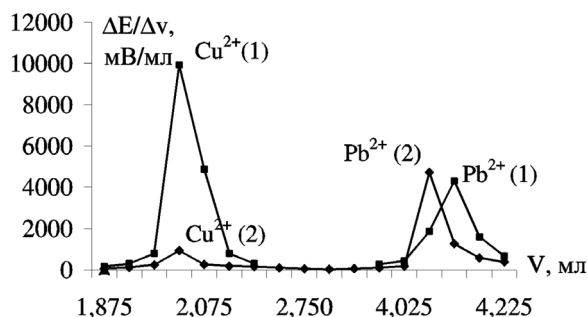


Рис. 3. Дифференциальные кривые индивидуальных (1) титрований ионов Cu²⁺ и Pb²⁺ и их двухкомпонентной смеси (2) раствором дигептилдитиофосфата калия

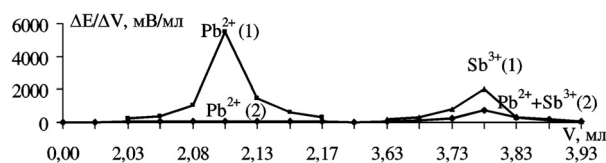


Рис. 4. Дифференциальные кривые индивидуальных (1) титрований ионов Pb²⁺ и Sb³⁺ и их двухкомпонентной смеси (2) раствором дидецилдитиофосфата калия

происходят с двумя скачками в соответствии с прогнозом. По прогнозу ионы Zn²⁺ возможно оттитровать с небольшим скачком потенциала, так как их СП = 99,77%. Это значение меньше СП_{пор}, но больше СП_{пред} индивидуальных реакций. Дифференциальная кривая для ионов Zn²⁺ (1) на рисунке 4 это подтверждает. При титровании смеси Pb²⁺ – Zn²⁺ дидецилдитиофосфатом калия наблюдаем один скачок потенциала, ионы Zn²⁺ не титруются в связи с увеличением общей ионной силы раствора двухкомпонентной смеси.

Таким образом, определены оптимальные интервалы pH, концентраций ионов Pb²⁺, погрешности их индивидуального потенциометрического титрования дидецил-, дигептил-, дидецилдитиофосфатами калия, исследовано мешающее влияние ионов Cu²⁺, Ag⁺, Hg²⁺, Hg₂²⁺, Tl³⁺, Bi³⁺, Tl⁺, Zn²⁺, Pd²⁺, Co²⁺, Sb³⁺, In³⁺, Ni²⁺

СП дитиофосфатов свинца и оптимальные условия их потенциометрического определения

Анион реагента	СП _{PbA₂} , %	Оптимальный интервал pH	Погрешность опред., %	C _{опт.} (Pb ²⁺), мг/мл	Погрешность опред., %
(C ₂ H ₅ O) ₂ PSS ⁻	99,860	0,14 М HNO ₃ – 5,43	0,01	0,461–1,509	0,01–0,63
(C ₇ H ₁₅ O) ₂ PSS ⁻	99,994	0,60 М HNO ₃ – 5,52	0,09–0,76	0,072–1,408	0,70–0,86
(C ₁₀ H ₂₁ O) ₂ PSS ⁻	99,997	0,30 М HCl – 5,18	0,04	0,129–1,079	0,86–0,77

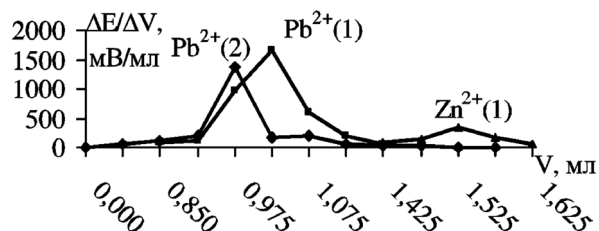


Рис. 5. Дифференциальные кривые титрования ионов Pb²⁺(1) и Zn²⁺(1) индивидуально, их смеси (2) раствором дидецилдитиофосфата калия

на определение ионов Pb²⁺. Проведены титрования двух-, трех- и четырехкомпонентных смесей на

модельных растворах. Проведенные исследования показывают, что дигептилдитиофосфат и дидецилдитиофосфат калия позволяют определять ионы Pb²⁺ в более широком интервале pH и концентраций, чем диэтилдитиофосфат калия. Наиболее избирательным реагентом в определении ионов Pb²⁺ в двух- и многокомпонентных смесях является дигептилдитиофосфат калия. Результаты позволяют предположить возможность использования диэтил-, дигептил-, дидецилдитиофосфатов калия для потенциометрического определения ионов Pb²⁺ в минералах, сплавах, электролитах гальванических покрытий, сточных водах и других техногенных объектах.

Библиографический список

1. Чеботарев В.К. Прогнозирование в титриметрических методах анализа с использованием реакций комплексообразования и осаждения: монография. – Барнаул, 1999.
 2. Чеботарев В.К. Прогнозирование возможностей, направленное на получение и практическое использование серосодержащих реагентов в потенциометрическом ана-

лизе: дис. в виде науч. докл. ... докт. хим. наук. – Барнаул, 2003.
 3. Пасека А.Е., Чеботарев В.К., Ильина Е.Г., Полякова И.Ю. Определение ионов Pb²⁺, Sb³⁺, Cd²⁺ потенциометрическим титрованием дигептилдитиофосфатом калия // Известия АлтГУ. – 2010. – №3.