

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

Аналитические возможности диэтилдитиокарбамата натрия в потенциометрическом титровании многокомпонентных смесей

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

Analytical Abilities of Sodium Diethyldithiocarbamate for Potentiometric Analysis of Multicomponent Mixtures

Рассматривается влияние ионной силы раствора и коэффициента разбавления на возможность дифференцированного потенциометрического анализа смесей сульфидобразующих катионов. Результатом исследования является вывод о недопустимости пренебрежения этими факторами в случае значений СП, близких к пороговым.

Ключевые слова: потенциометрия, диэтилдитиокарбамат натрия, прогнозирование.

This work considers the influence of solution ion force and dilution coefficient on possibility of differential potentiometric analysis of sulfide-forming cationic mixtures. As a result it is concluded that neglecting this factors in case of RD near the threshold values is inadmissible.

Key words: potentiometry, sodium diethyldithiocarbamate, prognostication.

Потенциометрическое титрование, несмотря на бурное развитие более новых методов количественного анализа, остается применяемым на практике методом [1, с. 67]. Главным образом это связано с простотой аппаратного оформления, точностью, экспрессностью и доступностью. При этом теоретические основы титриметрических методов анализа разработаны недостаточно, в результате возможно неоптимальное использование времени и ресурсов для проведения анализа. Дифференцированное определение, т.е. определение нескольких компонентов смеси без их предварительного отделения или маскирования, изменения рН раствора и других приемов, способно серьезно экономить рабочее время и реактивы [2, с. 2–3].

Для теоретического исследования возможностей титриметрического анализа многокомпонентных смесей было смоделировано потенциометрическое титрование диэтилдитиокарбаматом натрия (ДЭДТК) различных катионов, построены соответствующие кривые титрования и рассчитаны степени протекания реакций в точках эквивалентности (т.э.).

Степень протекания реакции (СП) в точке эквивалентности равна доле вещества, прореагировавшего к моменту достижения конечной точки титрования. Степень протекания характеризуется пороговым и предельным значениями. Для анализа индивидуального компонента обычно $СП_{пор} = 99,80\%$, $СП_{пред} = 99,71\%$ (при градиенте титрования $grad=1\%$), для двухкомпонентных смесей $СП'_{пор} = 99,4\%$,

$СП'_{пред} = 99,2\%$ (при $grad=1\%$). При СП выше пороговых значений скачки на теоретических кривых титрования достаточно велики, определение происходит с малой погрешностью. При СП в промежутке между пороговым и предельным значениями скачки на кривых титрования невелики, погрешность определений выше. При предельном значении степени протекания реакции скачок исчезающе мал, но его еще возможно зафиксировать. При более низких СП скачок на теоретических кривых титрования отсутствует [3, с. 24–56].

При расчете использованы следующие допущения: гидролиз определяемых ионов не оказывает заметного влияния на ход процесса; применяется натриевая соль ДЭДТКNa. Индикаторным электродом служит серебряная проволока, электродом сравнения – стандартный хлоридсеребряный электрод (ХСЭ); кривые построены в системах координат $pc_{ДЭДТК} - V_T$, $E_{Ag} - V_T$ и $\Delta E_{Ag} / \Delta V - V_T$.

Для расчета используются следующие формулы [4, с. 130–131]:

до первой точки эквивалентности:

концентрация реагента

$$[R^-] = (ИП_1 \times (V_0 + V_T) / (V_0 c_0 - V_T c_T))^{m/n}$$

для соединений вида $M_m R_n$.

До второй точки эквивалентности:

$$[R^-] = (ИП_2 \times (V_0 + V_T) / (2V_0 c_0 - V_T c_T))^{m/n}.$$

До третьей точки эквивалентности:

$$[R^-] = (ИП_3 \times (V_0 + V_T) / (3V_0 c_0 - V_T c_T))^{m/n}.$$

До четвертой точки эквивалентности:

$$[R^-] = (ИП_4 \times (V_0 + V_T) / (4V_0 c_0 - V_T c_T))^{m/n}.$$

До пятой точки эквивалентности:

$$[R^-] = (ИП_3 \times (V_0 + V_T) / (5V_0c_0 - V_Tc_T))^{m/n}.$$

После последней точки эквивалентности:

$$[R^-] = (V_Tc_T - V_0c_0) / (V_0 + V_T).$$

Потенциал индикаторного электрода из серебра равен

$$\begin{aligned} E &= E_{Ag/Ag^+}^0 + 0,059 \lg(ИП_{AgR}/a_{R^-}) = \\ &= E_{Ag/Ag^+}^0 - 0,059 \text{p}ИП_{AgR} + 0,059 \text{p}a_{R^-} = \\ &= 0,7994 + 0,059 \cdot (19,8 + \text{p}a_{R^-}). \end{aligned}$$

Ионная сила (с учетом концентрации неоттитрованных ионов, остаточной концентрации иона ДЭДТК R⁻, а также появляющихся в растворе катионов натрия)

$$I = 0,5 \sum c_i z_i^2.$$

Коэффициент активности (по уравнению Дэвиса):

$$-\lg f = 0,509 z_i^2 (I)^{1/2} / (1 + 0,328 a^0 (I)^{1/2}) - 0,2 I,$$

где V₀ – объем аликвоты, V_T – объем титранта, прилитого на данный момент, c₀ – начальная концентрация компонента смеси, титруемого в данный момент, c_T – концентрация титранта, E_{Ag/Ag⁺}⁰ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал серебра, a_{R⁻} – активность ионов ДЭДТК⁻, z_i – заряд соответствующего иона, a⁰ – ионный радиус соответствующего иона.

В качестве одной из моделей выбрана смесь Pb²⁺+Ni²⁺. Концентрация каждого компонента смеси принята равной 0,1000 моль-экв/л, объем аликвоты 10,00 мл. Возможность индивидуального определения каждого катиона – необходимое условие для дифференцированного анализа всей смеси. Степени протекания реакций в точке эквивалентности при титровании всех указанных выше ионов близки к 100,0%, следовательно, определение каждого из них индивидуально возможно. Расчет степеней протекания реакций в двухкомпонентных смесях по справочным значениям ионных произведений выявил следующую последовательность: Pb²⁺–99,84%; Ni²⁺–100,00%. Так как все

значения СП_{Pb²⁺}²⁺ значительно больше СП_{пор}²⁺ = 99,4% и СП_{пред}²⁺ = 99,2%, то их титрование в данной смеси с двумя скачками потенциала представляется возможным. Справочные величины ПР являются реальными константами, следовательно, для расчета степеней протекания реакций необходимо уточнить активности соответствующих ионов. Для установления правильности этого допущения были построены соответствующие сравнительные кривые титрования для случаев, когда потенциал индикаторного электрода рассчитан по концентрациям и активностям. Они представлены на рисунке 1. На рисунке видно, что кривая, потенциал которой рассчитывался по концентрациям, имела два скачка потенциала в соответствующих точках эквивалентности; первый скачок довольно мал, но выражен. Кривая, потенциал которой рассчитывался по активностям, имела только один скачок потенциала во второй точке эквивалентности. Так как величина первого скачка потенциала по расчетам невелика, то даже небольшое влияние ионной силы и коэффициентов активностей может свести ее к нулю. То есть в данном случае применение концентраций соответствующих компонентов для расчета потенциалов без учета влияния ионной силы недопустимо.

Другой моделью выбрана система Au⁺+Ag⁺+Cu²⁺+Pb²⁺+Tl⁺ с концентрацией каждого компонента, равной 0,1000 моль-экв/л, объем аликвоты равен 10,00 мл. Расчет последовательности определения дает следующий результат: Au⁺ – 100,00%; Ag⁺ – 100,00%; Cu²⁺ – 100,00%; Pb²⁺ – 100,00%; Tl⁺ – 99,95%, т.е. теоретически все компоненты смеси можно определить без разделения с пятью скачками потенциала в соответствующих точках эквивалентности. Для изучения влияния коэффициента разбавления и ионной силы раствора на аналитическую возможность титрования по пяти ступеням построена серия кривых титрования смесей с числом компонентов

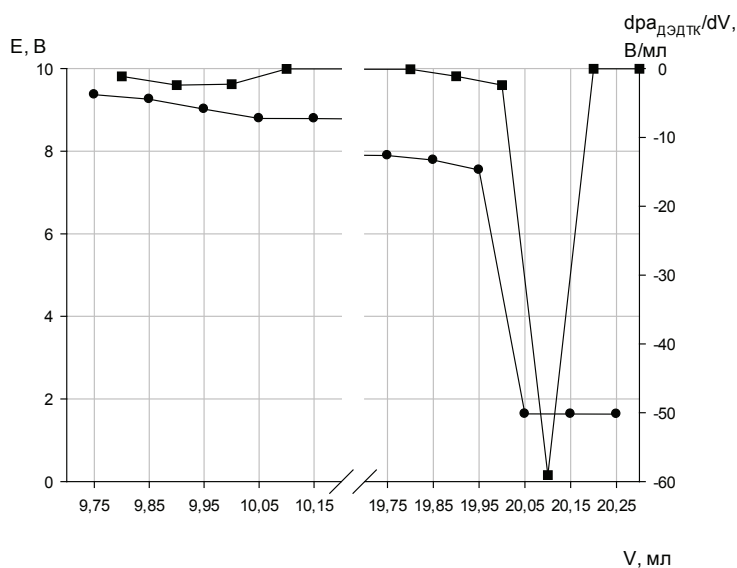


Рис. 1. Кривая титрования смеси Pb²⁺+Ni²⁺ диэтилдитиокарбаматом натрия

от 2 до 5 (рис. 2–5). Данные по построению кривых представлены в таблице. Пики на дифференциальных кривых изображены на рисунке 5 в сравнении с таковыми для индивидуальных веществ (обозначены

пунктиром). Очевидно, для многокомпонентных смесей влияние соосаждения довольно сильное, и скачки потенциала гораздо меньше, чем в случае титрования индивидуальных веществ.

Данные для построения кривой титрования смеси $\text{Au}^+ + \text{Ag}^+ + \text{Cu}^{2+} + \text{Pb}^{2+} + \text{Tl}^+$

V, мл	$c_{\text{ДЭДТК}}, \text{ моль/л}$	$c_{\text{Na}}, \text{ моль/л}$	I	f_{M}	$f_{\text{ДЭДТК}}$	$\text{ра}_{\text{ДЭДТК}}$	$E_{\text{Ag}}, \text{ мВ}$	$dE/dV, \text{ мВ/мл}$
9,75	$1,215 \times 10^{-27}$	0,0494	0,776	0,402	0,402	26,92	1219	-4
9,85	$1,234 \times 10^{-27}$	0,0496	0,776	0,402	0,402	26,91	1219	-4
9,95	$1,253 \times 10^{-27}$	0,0499	0,775	0,403	0,403	26,90	1218	-4960
10,05	$3,194 \times 10^{-19}$	0,0501	0,775	0,403	0,403	18,50	722	-4
10,15	$3,242 \times 10^{-19}$	0,0504	0,774	0,403	0,403	18,49	722	-11
19,75	$1,886 \times 10^{-17}$	0,0664	0,726	0,416	0,416	16,72	618	-132
19,85	$3,154 \times 10^{-17}$	0,0665	0,734	0,414	0,414	16,50	605	-282
19,95	$9,494 \times 10^{-17}$	0,0666	0,733	0,414	0,414	16,02	577	-1757
20,05	$8,720 \times 10^{-14}$	0,0667	0,732	0,160	0,414	13,20	401	-2
20,15	$8,779 \times 10^{-14}$	0,0668	0,730	0,160	0,415	13,19	401	-5
29,75	$6,327 \times 10^{-13}$	0,0748	0,542	0,190	0,472	12,31	349	-66
29,85	$8,179 \times 10^{-13}$	0,0749	0,540	0,191	0,473	12,20	342	-141
29,95	$1,418 \times 10^{-12}$	0,0750	0,538	0,191	0,474	11,96	328	-1141
30,05	$1,130 \times 10^{-10}$	0,0750	0,537	0,164	0,474	10,03	214	-2
30,15	$1,137 \times 10^{-10}$	0,0751	0,535	0,165	0,475	10,03	214	-5
39,75	$7,942 \times 10^{-10}$	0,0799	0,345	0,210	0,552	9,17	163	-66
39,85	$1,026 \times 10^{-9}$	0,0799	0,343	0,210	0,552	9,06	157	-141
39,95	$1,780 \times 10^{-9}$	0,0800	0,341	0,211	0,553	8,82	143	-691
40,05	$3,174 \times 10^{-8}$	0,0800	0,340	0,554	0,554	7,50	74	-3
40,15	$3,212 \times 10^{-8}$	0,0801	0,339	0,554	0,554	7,49	73	-10
49,75	$1,508 \times 10^{-6}$	0,0833	0,293	0,578	0,578	5,82	-25	-131
49,85	$2,518 \times 10^{-6}$	0,0833	0,292	0,578	0,578	5,60	-38	-282
49,95	$7,565 \times 10^{-6}$	0,0833	0,292	0,578	0,578	5,12	-67	-2187
50,05	0,06669	0,0833	0,292	0,578	0,578	1,41	-285	0
50,15	0,06675	0,0834	0,292	0,578	0,578	1,41	-285	-4

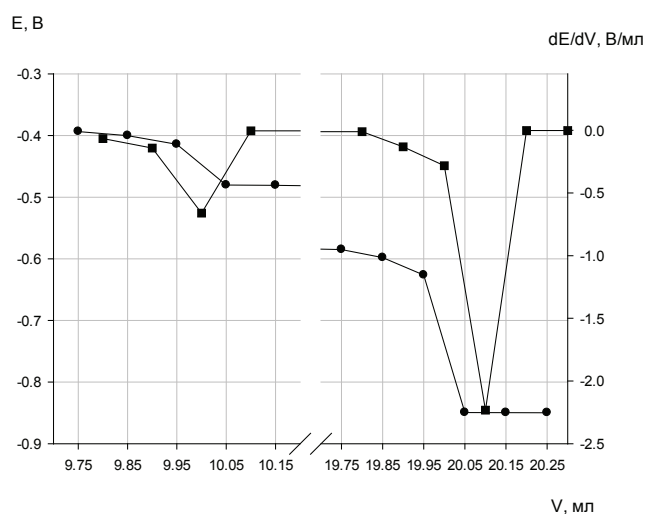
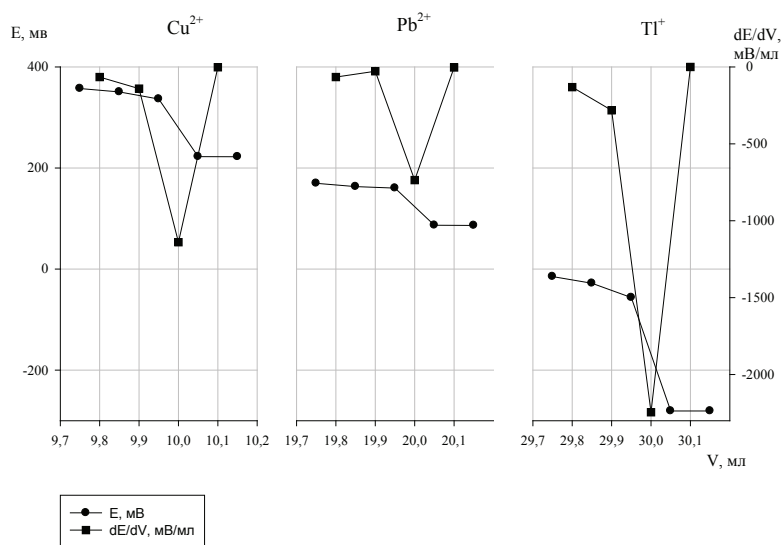
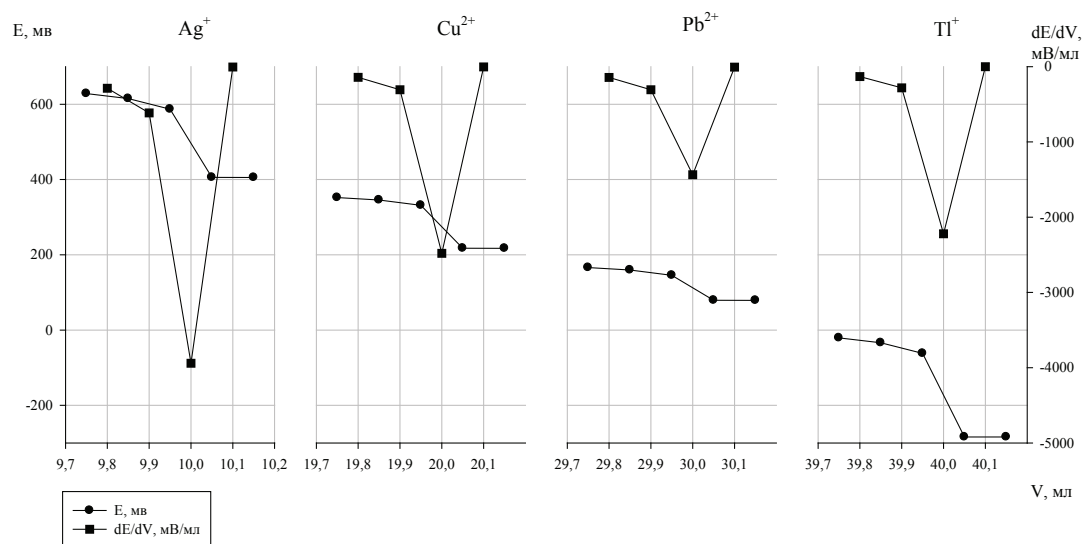
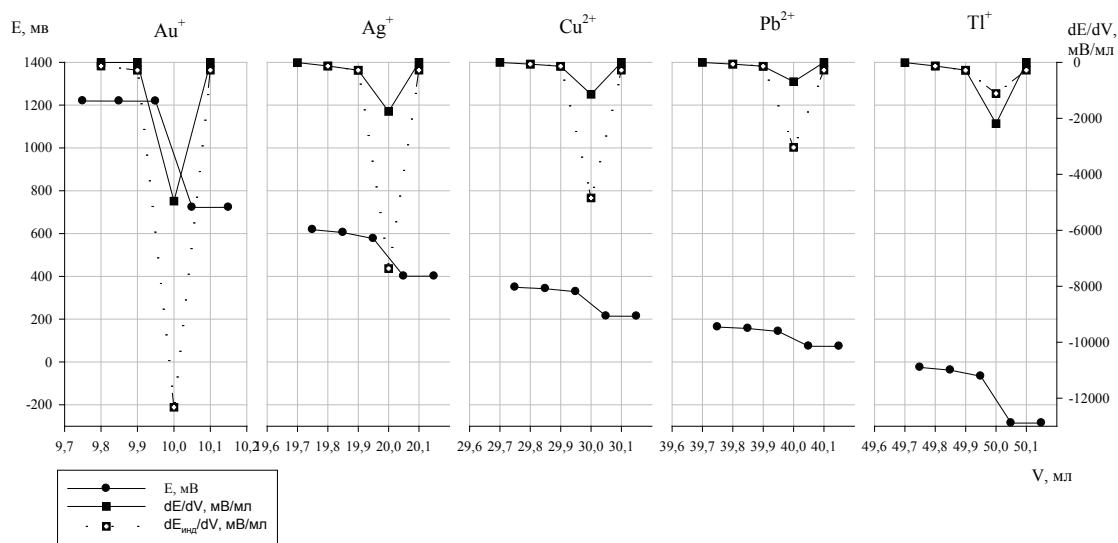


Рис. 2. Кривая титрования смеси $\text{Pb}^{2+} + \text{Tl}^+$ диэтилдитиокарбаматом натрия

Рис. 3. Кривая титрования смеси $\text{Cu}^{2+}+\text{Pb}^{2+}+\text{Tl}^{+}$ диэтилдитикарбаматом натрияРис. 4. Кривая титрования смеси $\text{Ag}^{+}+\text{Cu}^{2+}+\text{Pb}^{2+}+\text{Tl}^{+}$ диэтилдитикарбаматом натрияРис. 5. Кривая титрования смеси $\text{Au}^{+}+\text{Ag}^{+}+\text{Cu}^{2+}+\text{Pb}^{2+}+\text{Tl}^{+}$ диэтилдитикарбаматом натрия

Получены экспериментальные данные, подтверждающие возможность совместного дифференциального определения трех компонентов из указанной смеси $\text{Cu}^{2+} + \text{Pb}^{2+} + \text{Tl}^+$. При концентрациях эквивалента около 0,1 моль/л отдельные компоненты смесей зачастую определяются с погрешностями порядка единиц и десятков процентов, что говорит о неприменимости таких растворов в этих условиях. Возможно, имеет место факт адсорбции катионов и анионов из раствора на взвешенном осадке, что приводит к искажению результатов анализа отдельных катионов смеси (ошибка достигает нескольких десятков процентов), но в основном к правильному определению суммы всех компонентов. Наибольшие искажения результатов обнаружены для образцов, содержащих катионы меди (II), диэтилдитиокарбамат которой дает в воде крупный хлопьевидный осадок с развитой поверхностью. Поэтому было проведено совместное определение трех указанных катионов в растворах с меньшей концентрацией (см. таблицу). На кривой титрования присутствовали три скачка потенциала [5,

с. 142]. При этом ошибки определения не превышали 5%, длительность одного анализа – около 20 мин.

Максимальное количество компонентов, последовательное определение которых удастся спрогнозировать, – пять, так как из поиска исключаются сильногидролизующиеся катионы, такие как Tl^{3+} , Se^{4+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Te^{4+} , поэтому составление более длинных цепочек определяемых компонентов невозможно при принятом допущении о незначительности влияния побочных реакций, в частности гидролиза или комплексообразования. В этом случае нужно использовать более сложные способы расчета [6, с. 70–82].

Таким образом, применение упрощенного способа расчета степеней протекания реакций без учета влияния ионной силы и коэффициентов активности возможно только в случае, когда СП' гораздо больше своих предельных и пороговых значений. В большинстве же случаев необходимо производить более трудоемкие расчеты с использованием условных констант равновесия, учитывающих конкурирующие реакции.

Библиографический список

1. Основы аналитической химии : в 2 кн. / под ред. Ю.А. Золотова. – Кн. 2. Методы химического анализа. – 2-е изд., перераб. и доп. – М., 2000.
2. Русина О.Н. Применение потенциометрии и спектрографии для анализа свинцово-цинковых концентратов : дис. ... канд. хим. наук. – Ростов н/Д, 1966.
3. Чеботарев В.К. Прогнозирование в титриметрических методах анализа с использованием реакций комплексообразования и осаждения : монография. – Барнаул, 1999.
4. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии : практ. пособие. – М., 1984.
5. Терентьев Р.А., Чеботарев В.К., Ильина Е.Г., Пасека А.Е. и др. О возможности применения диэтилдитиокарбамата натрия в качестве потенциометрического реагента // Известия АлтГУ. – 2011. – №3/2(55).
6. Булатов М.И. Расчеты равновесий в аналитической химии. – Л., 1984.