

УДК 546.682:546.32

Е.Г. Ильина, В.К. Чеботарев, А.Е. Пасека

Потенциометрическое определение ионов индия (III) алкилдитиофосфатами калия

E.G. Iina, V.K. Chebotarev, A.E. Paseka

Potentiometric Determination of Indium (III) Ions by Potassium Alkyldithiophosphates

Согласно теоретическому прогнозу, основанному на расчете степени протекания индивидуальной реакции и степеней протекания реакций в двухкомпонентных смесях, возможно титрование ионов индия (III) диоктилдитиофосфатом калия индивидуально и в 18 двухкомпонентных смесях с Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Se (IV), Te (IV), Cu^+ , Pd^{2+} , Tl^{3+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Tl^+ , Ni^{2+} , As^{3+} , Ga^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} . Экспериментально доказана возможность титрования ионов индия диоктилдитиофосфатом, дитридецилдитиофосфатом и дициклогексилдитиофосфатом калия. Сравнение аналитических характеристик титрантов позволило выбрать два лучших для определения индия (III) — это дитридецилдитиофосфат и диоктилдитиофосфат калия. Экспериментально подтверждена возможность количественного потенциометрического определения индия (III) в смеси с церием (III) с использованием в качестве титрантов диоктилдитиофосфата калия и дитридецилдитиофосфата калия. Ионы индия (III) титруются обоими реагентами количественно. Погрешность определения составляет менее 1%. Наиболее прочные комплексы ионы индия (III) образуют с диоктилдитиофосфатом калия, а менее прочные — с дитридецил- и дициклогексилдитиофосфатами калия, что подтверждают величины скачков потенциалов.

Ключевые слова: алкилдитиофосфат, диоктилдитиофосфат, дитридецилдитиофосфат, потенциометрическое титрование, индий, степень протекания реакции.

DOI 10.14258/izvasu(2014)3.1-35

Производные дитиофосфорной кислоты $(RO)_2PSSH$ (в качестве радикалов могут быть как алкильные, так арильные заместители) традиционно используются для потенциометрического титрования сульфидобразующих ионов металлов. Они обладают ценными аналитическими свойствами, образуют прочные, малорастворимые в воде внутриклеточные соединения с сульфидобразующими ионами металлов, что повышает эффективность их применения в качестве потенциометрических реагентов и расширяет возможности анализа ионов металлов в сложных объектах. Как сами реагенты, так и их комплексы обладают устойчивостью в сильноокислых средах,

According to the theoretical prognosis based on the calculation of the degree of individual reaction behaviour and on the degrees of reactions behaviour in two-component mixes, titration of indium (III) ions by potassium dioctyldithiophosphate individually and in 18 two-component mixes with Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Se (IV), Te (IV), Cu^+ , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Tl^+ , Ni^{2+} , As^{3+} , Ga^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} is possible. The possibility of titration of indium (III) ions by dioctyldithiophosphate, ditridecyldithiophosphate and dicyclohexyldithiophosphate of potassium has been experimentally proved. The comparison of analytical characteristics of titrants has allowed to choose two best ones for the determination of indium (III) ions, they are dioctyldithiophosphate and ditridecyldithiophosphate of potassium. The possibility of quantitative potentiometric determination of indium (III) ions in mixture with cerium (III) using potassium dioctyldithiophosphate and potassium ditridecyldithiophosphate as titrants has been experimentally confirmed. Indium (III) ions are titrated by both reagents quantitatively. The error of determination is less than 1%. Indium (III) ions form the most stable complexes with potassium dioctyldithiophosphate, and less stable ones — with ditridecyl- and dicyclohexyldithiophosphate of potassium, which is confirmed by the size of potential jumps.

Key words: alkyldithiophosphate, dioctyldithiophosphate, ditridecyldithiophosphate potentiometric titration, indium, reaction behaviour degree.

что позволяет применять их для анализа растворов ионов при самых низких значениях pH, не опасаясь разложения [1, с. 200; 2, с. 235–245; 3, с. 441–445; 4, с. 681–688]. В настоящее время описано применение только десяти производных дитиофосфорной кислоты в потенциометрическом определении сульфидобразующих ионов. Поэтому дальнейшее исследование в области применения дитиофосфорных кислот как аналитических реагентов в потенциометрическом титровании является перспективным. Анализ литературных значений [5, с. 29–32] ионных производений (ИП) диалкилдитиофосфатов индия (III) показывает, что увеличение числа атомов углерода

в радикале от 1 до 9 включительно приводит к уменьшению ИП комплексов и увеличению скачков титрования. Начиная с десяти атомов углерода в радикале наблюдается увеличение ИП комплексов индия (III), что должно уменьшать величину скачка титрования (это проявление эффекта «утяжеления»). Поэтому для исследования были выбраны диоктилдитиофосфат калия (ДОДТФК), дитриадecilдитиофосфат калия (ДТДДТФК) и дициклогексилдитиофосфат калия (ДЦГДТФК). Анализ сплавов индия и редкоземельных элементов с применением известных в литературе методов отличается трудоемкостью и продолжительностью, поскольку необходимо предварительное разделение компонентов из-за их мешающего действия. Поэтому разработка методики определения индия в смеси с редкоземельными металлами без разделения компонентов представляет практический интерес.

На основе методологического подхода, предложенного В.К. Чеботарёвым [6, с. 25–34], рассчитаны степени протекания индивидуальной реакции взаимодействия вышеуказанных реагентов с ионами индия (III). Значения степеней протекания индивидуальных реакций составили 100% и показали возможность количественного потенциометрического определения ионов индия (III) данными реагентами, так как это больше порогового значения (99,80%). По расчету, ионы индия (III) будут титроваться при стандартных условиях ($C_{\text{опр.}} = C_{\text{титр.}} = 0,1000$ моль/л; $V_{\text{опр.}} = V_{\text{тит.}} = 10,00$ мл).

Прогнозирование возможности титрования двух- и многокомпонентных смесей проведено на основании значений степеней протекания реакций ионов индия (III) в двухкомпонентных смесях [6, с. 25–34] с другими индивидуально титрующимися сульфидобразующими ионами с ДОДТФК (табл. 1).

Согласно теоретическому прогнозу, основанному на анализе данных таблицы 1, 18 ионов, представленных в таблице, не мешают определению ионов индия (III), так как значения их степеней протекания реакций меньше порогового (99,40%). Мешающее действие оказывают ионы кадмия. Таким образом, теоретически возможно титрование ионов индия (III) в 18 двухкомпонентных смесях с Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Se (IV) , Te (IV) , Cu^+ , Pd^{2+} , Pt^{3+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Pt^+ , Ni^{2+} , As^{3+} , Ga^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} . Кроме того, возможно титрование трехкомпонентных смесей (например, $\text{Ag}^+ - \text{Pb}^{2+} - \text{In}^{3+}$), а также четырехкомпонентных ($\text{Ag}^+ - \text{Cu}^+ - \text{Pb}^{2+} - \text{In}^{3+}$), пятикомпонентных ($\text{Ag}^+ - \text{Bi}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{In}^{3+} - \text{Sn}^{2+}$), шестикомпонентных ($\text{Ag}^+ - \text{Bi}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{In}^{3+} - \text{Sn}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$) смесей.

Проведены потенциометрические титрования ионов индия (III) ДОДТФК, ДТДДТФК и ДЦГДТФК. Все титрования осуществлены в кислой области, поскольку раствор ионов индия (согласно выполненному эксперименту) устойчив в интервале $\text{pH} = 1,00 - 2,35$.

Индий (III) образует прочные комплексы с дитиофосфатами калия, начиная с пяти атомов углерода в радикале, вследствие этого наблюдаются заметные величины скачков потенциалов на индикаторном электроде. Нижний предел pH определения данных ионов обусловлен уменьшением прочности комплекса, вследствие этого наблюдается падение скачка потенциала индикаторного электрода, его нестабильность, при этом увеличивается ошибка определения. Малую величину скачка потенциала индикаторного электрода можно объяснить влиянием ионов водорода на уменьшение концентрации активной формы реагента. Верхний предел pH обусловлен началом конкурирующей реакции — выпадением гидроксида индия. Результаты определения ионов индия (III) в интервале $\text{pH} 1,00 - 4,04$ растворами исследуемых реагентов приведены в таблицах 2–4. Ионы In^{3+} титруются спиртовыми растворами ДОДТФК и ДТДДТФК с достаточными скачками потенциалов и относительной погрешностью меньше 1,0% в интервале $\text{pH} = 1,00 - 2,35$. Определение ионов индия (III) ДЦГДТФК с допустимой погрешностью возможно в более узком интервале $\text{pH} = 1,50 - 2,10$.

Таким образом, наиболее широкий интервал pH определения ионов индия (III) с допустимой погрешностью имеют диоктил- и дитриадecilдитиофосфаты калия, наименьший интервал pH наблюдается для дициклогексилдитиофосфата калия.

Для установления воспроизводимости и точности определения были оттитрованы различные количества ионов индия реагентами при одинаковом начальном объеме в титрационном сосуде (25 мл) и значении pH раствора 2,10. Постоянное значение pH титруемого раствора поддерживали, добавляя раствор гидроксида натрия с $C = 0,09965$ н. Для определения верхней границы концентраций увеличивали объем аликвоты ионов In^{3+} и проводили потенциометрическое титрование до тех пор, пока относительная ошибка определения не составила больше одного процента. Для определения нижней границы уменьшали объем аликвоты ионов In^{3+} с предварительным разбавлением титранта и титруемого растворов. Результаты представлены в таблице 5. Оптимальный интервал количественных определений ионов In^{3+} диоктилдитиофосфатом калия составляет от 3,27 до 9,80 мг, дитриадecilдитиофосфатом калия — от 3,27 до 14,57 мг, дициклогексилдитиофосфатом калия — от 3,27 до 6,54 мг.

Проведенный анализ результатов показывает, что оптимальные интервалы pH , установленные ДОДТФК и ДТДДТФК, одинаковы, а интервал концентраций определяемых ионов In^{3+} больше у ДТДДТФК, чем у двух других производных. Однако ДТДДТФК отличается плохой растворимостью в спирте и небольшие скачки потенциалов по сравнению с ДОДТФК.

Потенциометрическое определение ионов индия (III) алкилдитиофосфатами калия

Таблица 1

Степени протекания (СП) реакций первого иона на момент начала реакции со вторым ионом в двухкомпонентных смесях с диоктилдитиофосфатом калия

	Hg ₂ R ₂	HgR ₂	AgR	SeR ₄	TeR ₄	CuR	PdR ₂	TiR ₃	BiR ₃	PbR ₂	SbR ₃	InR ₃	SnR ₂	CdR ₂	TiR	NiR ₂	AsR ₃	GaR ₃	ZnR ₂	CoR ₂
Hg ₂ R ₂		64,03	97,60	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
HgR ₂	64,03		99,82	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
AgR	97,60	99,82		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
SeR ₄	100	100	100		93,13	99,45	100	100	99,84	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
TeR ₄	100	100	100	93,13		99,72	100	100	99,98	99,94	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CuR	100	100	100	99,45	99,72		76,43	93,08	94,62	99,92	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
PdR ₂	100	100	100	100	100	76,43		44,52	97,77	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
TiR ₃	100	100	100	100	100	93,08	44,52		99,97	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
BiR ₃	100	100	100	99,84	99,98	94,62	97,77	99,97		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
PbR ₂	100	100	100	100	99,94	99,92	100	100	100		99,05	99,98	100	100	100	100	100	100	100	100
SbR ₃	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99,05		99,62	100	99,94	100	100	100	100	100	100
InR ₃	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99,98	99,62		99,97	84,81	99,68	100	100	100	100	100
SnR ₂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99,97		98,49	80,06	50,98	95,29	99,62	99,98	99,98
CdR ₂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	98,48	98,49		84,81	99,26	99,92	100	100	100
TiR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99,68	80,06	84,81		86,03	96,29	98,77	99,70	99,70
NiR ₂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	50,98	99,26	86,03		90,40	99,22	99,95	99,95
AsR ₃	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	87,02	99,80	93,83	73,51	78,17	99,64	100	100
GaR ₃	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	95,29	99,92	96,29	90,40	98,37	98,37	99,97	99,97
ZnR ₂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99,62	100	98,77	99,22	99,64	93,97	93,97	93,97
CoR ₂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99,98	100	99,70	99,95	100	99,97	93,97	93,97

Таблица 2

Влияние концентрации ионов водорода при потенциометрическом определении ионов индия спиртовым раствором ДОДТФК в среде HCl ($C_{\text{In}^{3+}} = 0,04268$ н; $C_{\text{ДОДТФК}} = 0,04614$ н; $V_{\text{ал.}} = 2,00$ мл)

$V_{\text{HCl, мл}}$ $C_{\text{HCl}} = 0,1000$ М	$V_{\text{NaOH, мл}}$ $C_{\text{NaOH}} = 0,1666$ М	pH	$V_{\text{титранта, мл}}$	ΔE , мВ	Относительная погрешность, %
1,00		0,90	1,95	30	5,46
0,80		1,00	1,85	30	0,031
0,60		1,10	1,85	35	0,031
0,20		1,50	1,85	90	0,031
0,00		1,85	1,85	95	0,031
	1,00	2,10	1,85	155	0,031
	1,50	2,35	1,85	165	0,031
	2,00	2,95	1,75	115	5,36

Таблица 3

Влияние концентрации ионов водорода при потенциометрическом определении ионов индия спиртовым раствором ДТДТФК в среде HCl ($C_{\text{In}^{3+}} = 0,04268$ н; $C_{\text{ДТДТФК}} = 0,04615$ н; $V_{\text{ал.}} = 2,00$ мл)

$V_{\text{HCl, мл}}$ $C_{\text{HCl}} = 0,1000$ М	$V_{\text{NaOH, мл}}$ $C_{\text{NaOH}} = 0,1666$ М	pH	$V_{\text{титранта, мл}}$	ΔE , мВ	Относительная погрешность, %
1,00		0,90	1,95	23	5,39
0,80		1,00	1,85	75	0,31
0,60		1,10	1,85	80	0,31
0,20		1,50	1,85	85	0,31
0,00		1,85	1,85	80	0,31
	1,00	2,10	1,85	114	0,31
	1,50	2,35	1,85	100	0,31
	2,00	2,95	1,75	72	5,41

Таблица 4

Влияние концентрации ионов водорода при потенциометрическом определении ионов индия спиртовым раствором ДЦДТФК в среде HCl ($C_{\text{In}^{3+}} = 0,04268$ н; $C_{\text{ДЦДТФК}} = 0,03971$ н; $V_{\text{ал.}} = 2,00$ мл)

$V_{\text{HCl, мл}}$ $C_{\text{HCl}} = 0,1000$ М	$V_{\text{NaOH, мл}}$ $C_{\text{NaOH}} = 0,1666$ М	pH	$V_{\text{титранта, мл}}$	ΔE , мВ	Относительная погрешность, %
0,60		1,10	2,25	35	4,86
0,20		1,50	2,15	40	0,61
0,00		1,85	2,15	50	0,61
	1,00	2,10	2,15	55	0,61
	1,50	2,35	2,05	35	4,59

Сравнение аналитических характеристик титрантов позволило выбрать два лучших для определения индия (III) — это диоктилдитиофосфат и дитридецилдитиофосфат калия.

Для проверки возможности протенциометрического определения индия (III) в смеси с церием (III) с использованием в качестве титрантов диоктилдитиофосфата и дитридецилдитиофосфата калия была приготовлена модельная смесь. При титровании смеси наблюдался один скачок потенциала на индикаторном электроде из серебра. Предварительно выполненные индивидуальные потенциометриче-

ские титрования ионов церия (III) вышеуказанными реагентами не сопровождались скачками потенциалов, так как ионы церия не образуют соединений с исследуемыми реагентами. Была приготовлена модельная смесь ионов церия (III) и индия (III), в молярном соотношении 1 : 1. Установлен оптимальный интервал pH титрования модельной смеси — от 1,10 до 2,35.

Проведено титрование трех различных аликутов ($V_1 = 1,0$ мл; $V_2 = 2,0$ мл; $V_3 = 4,0$ мл) растворами ДОДТФК и ДТДТФК при pH = 2,10. В результате получены данные, представленные в таблице 6.

Потенциометрическое определение ионов индия (III) алкилдитиофосфатами калия

Таблица 5

Интервал количественных определений ионов индия (III) спиртовыми растворами ДОДТФК, ДТДДФК, ДЦГДФК при pH=2,35 ($C_{In}^{3+} = 0,04268$ н; $C_{ДОДТФК} = 0,04614$ н; $C_{ДТДДФК} = 0,04615$ н; $C_{ДЦГДФК} = 0,03971$ н)

$V_{ал.}$, мл	Введено, мг	ДОДТФК				ДТДДФК				ДЦГДФК			
		$V_{титр.}$, мл	ΔE , мВ	найдено, мг	относит. погрешн., %	$V_{титр.}$, мл	ΔE , мВ	найдено, мг	относит. погрешн., %	$V_{титр.}$, мл	ΔE , мВ	найдено, мг	относит. погрешн., %
0,50	0,82	0,45	185	0,79	3,66	0,475	170	0,84	3,66	0,55	65	0,84	2,44
1,0	1,63	0,95	170	1,67	2,45	0,95	165	1,68	2,45	1,05	60	1,68	1,84
2,0	3,26	1,85	165	3,27	0,31	1,85	114	3,27	0,31	2,15	55	3,27	0,61
2,5	4,08									2,70	54	4,11	0,73
3,0	4,89	2,75	160	4,86	0,61					3,25	50	6,54	0,81
4,0	6,52	3,70	155	6,53	0,15	3,70	100	6,54	0,15	4,15	40	9,80	3,36
5,0	8,15	4,65	150	8,21	0,74								
6,0	9,78	5,55	145	9,80	0,20	5,55	90	9,80	0,20				
8,0	13,04	7,25	105	12,80	1,84	7,40	60	13,07	0,23				
9,0	14,67					8,25	55	14,57	0,68				
10,0	16,30					9,45	40	16,69	2,39				

Таблица 6

Результаты определения ионов индия ($C_{In}^{3+} = 0,04290$ н) в модельной смеси с ионами церия (III) растворами ДОДТФК и ДТДДФК, pH = 2,10

Реагенты	C_1 , моль/л (ал. 1 мл.)	C_2 , моль/л (ал. 2 мл.)	C_3 , моль/л (ал. 4 мл.)	$C_{ср.}$, моль/л	Относительная погрешность, %
ДОДТФК	0,0138	0,0146	0,0142	$0,0142 \pm 0,001$	0,69
ДТДДФК	0,0138	0,0146	0,0142	$0,0142 \pm 0,001$	0,69

Результаты титрования показали, что ионы индия (III) титруются исследуемыми реагентами количественно. Погрешность определения составила менее 1,0%. Присутствие ионов церия (III) не мешает определению ионов индия (III).

Проведенные эксперименты подтвердили теоретический прогноз о возможности потенциометрического определения ионов индия (III) исследуемыми реагентами. Определены оптимальные интервалы pH и количественных определений ионов индия (III)

с относительной погрешностью до 1,0%. Ионы индия (III) определены в модельной смеси с ионами церия (III) потенциометрическим титрованием диоктил- и дитридецилдитиофосфатами калия. Таким образом, эксперимент показал, что наиболее прочные комплексы ионы индия (III) образуют с диоктилдитиофосфатом калия, а менее прочные — с дитридецил- и дициклогексилдитиофосфатами калия, что подтверждают величины скачков потенциалов (см. табл. 5).

Библиографический список

1. Трыкова Е.В., Ильина Е.Г., Чеботарев В.К. Аналитические возможности дитиофосфорной кислоты и ее производных в потенциометрическом титровании // Материалы 5-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности», 24–26 мая 2012 г., г. Бийск. — Бийск, 2012.
2. Xu Q., Wu J., Zhang L. and others. Extraction of Am (III) and Eu (III) with dialkyldi (or mono) thiophosphinic (or phosphoric) acids // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. — 2007. — Vol. 273, № 1.
3. Takase I., Calixto de Campos R. A study of the dithiophosphoric acid diacyl ester as a masking agent for the determination of bismuth in the presence of copper by hydride generation atomic absorption spectrometry // Talanta. — 2000. — Vol. 51, № 3.

4. Gungum B., Biricik A., Akba O., Ozturk G. Preparation and solvent extraction of spectrophotometric determination of nickel in sediment samples // *Anal. Chem.* — 2006. — Vol. 96, № 11–12.

5. Артюхова Н.Н., Чеботарёв В.К., Марьянов Б.М. Произведения растворимости дитиофосфорных комплек-

сов // *Известия вузов. Химия и химическая технология.* — 1988. — Т. 31, № 9.

6. Чеботарёв В.К. Прогнозирование в титриметрических методах анализа с использованием реакций комплексообразования и осаждения : монография. — Барнаул, 1999.