

3.Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. – СПб.: Спецлит - 2003. – 140 с.

4.Способ получения сорбента: пат. Рос. Федерация, 2384363. / Гавриленко М.А, Малышева Ж. В., Кузьмина А. Г.; заявитель и патенто-обладатель Томский гос. Университет. – опубл. 20.03.2010, Бюл. № 8. – 6 с.

5.Hitendra N. Karade, Manisha Sathe and M. P. Kaushik Synthesis of 4-Aryl Substituted 3,4-Dihydropyrimidinones Using Silica-chloride Under Solvent Free Conditions. Discovery Center, Process Technology Development Division // Molecules. 2007. № 12. P.1341-1351.6.

6.Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. - М.: Мир, 1978. – 248 с.

УДК 620.22:621:539.3

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ С ВИСМУТОВЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Р.А. Терентьев, В.К. Чеботарев, А.Е. Пасека, Е.Г. Ильина, К.В. Шапоренко

Разработан способ потенциометрического титрования висмута(III), цинка(II), меди(II), свинца(II) с использованием широко распространенной динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты. В качестве индикаторного электрода используется металлический висмут. Рабочие диапазоны pH указанных методик гораздо шире, чем для визуальных. Диапазоны определяемых концентраций составляют 13 - 420 мкг/мл висмута(III) с ошибками до 1%, 4 - 13 мкг/мл с ошибками до 3%; 14 - 708 мкг/мл цинка(II) с ошибкой единичных определений не более 1%; 0,14 – 2,3 мг/мл свинца(II) с ошибкой не более 1%; 32 - 660 мкг/мл меди(II) с ошибкой не более 1%.

Висмут, цинк, медь, свинец, титриметрия, потенциометрия, комплексонометрия, ЭДТА натрия, висмутовый электрод.

ВВЕДЕНИЕ

Комплексонометрическое определение висмута (III), цинка(II), меди(II), свинца(II) в растворе путем его титрования комплексоном (III) с использованием металлоиндикаторов, представлено обширным рядом методик, использующих в качестве органического индикатора различные вещества и смеси, такие как эриохром черный Т, мурексид, пирокатехиновый фиолетовый, ксиленоловый оранжевый, цинкон, смесь комплексоната меди(II) и ПАН и прочие [1-7]. Данные способы позволяют определять висмут (III) в растворах при его содержании от 5 мкг/мл до 900 мг/мл (в различных вариантах), цинк(II) при содержании до 250 мкг/мл, до 240 мкг/мл свинца (II), медь (II) при ее содержании в растворах до 200-300 мкг/мл титрованием динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА).

К недостаткам представленных методик с визуальным контролем конечной точки титрования является сложность регистрации последней в мутных или окрашенных посторонними ионами растворах и побочные реакции металлоиндикатора.

Устранить указанные недостатки при-

званы инструментальные методы регистрации аналитического сигнала. Потенциометрический способ определения широкого круга катионов титрованием ЭДТА на ртутном микроэлектроде изучался различными коллективами авторов с 1950-х гг [8-12]. В большинстве вариантов представленных методик используется потенциометрическое обратное титрование нитратом ртути (II) при добавлении в ячейку соответствующего комплексоната ртути (II).

К основным недостаткам данного способа можно отнести:

- несоответствие требованиям «зеленой химии» в связи с использованием металлической ртути и ее солей;
- необходимость введения дополнительного реагента (комплексоната ртути (II));
- увеличение ошибки и времени анализа из-за применения обратного титрования;
- обратное титрование приводит к усложнению дифференцированного титрования многокомпонентных смесей из-за необходимости смены буферной смеси после каждой точки эквивалентности;

– использование различных способов определения точки эквивалентности на потенциометрической кривой в зависимости от определяемого иона.

Более современным вариантом следует считать ионоселективные электроды, которые также могут иметь недостатки, заключающиеся в практической невозможности дифференцированного титрования и необходимости содержания комплекта таких электродов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Способ титрования состоит в отборе аликвотной части исследуемого раствора, содержащего необходимое количество анализируемого катиона, установлении заданного рН или вводе буферного раствора и последующем прямом потенциометрическом титровании до получения скачка потенциала на интегральной кривой титрования или пика на дифференциальной.

Гальваническая цепь состоит из высокоомного потенциометра, хлоридсеребряного электрода сравнения, заполненного насыщенным раствором хлорида калия и погруженного в сосуд с насыщенным раствором хлорида калия, индикаторного электрода из металлического висмута в ячейке для титрования и соединительного электролитического мостика (ключа), заполненного насыщенным раствором нитрата калия. Нитрат калия в данном случае заменяет хлорид калия во избежание осаждения оксохлорида висмута (III). Индикаторный электрод должен иметь большую площадь поверхности для получения максимального отклика и быть тщательно зачищен от окислов фильтровальной бумагой.

Определение проводят следующим образом. Титруют пробу из микробюретки 0,001-0,05 моль/л раствором комплексона (III) большими порциями, ожидая установления потенциала в каждой точке не менее 1 минуты. Объем приливаемых порций должен соответствовать градиенту (инкременту) приливания титранта 5-10%.

Точное титрование проводят порциями, соответствующими градиенту (инкременту) приливания титранта 1%. Точка эквивалентности всегда соответствует потенциалу середины скачка на интегральной кривой потенциала или пику на дифференциальной кривой. Скачки потенциала составляют от 10 до 60 мВ, но прослеживаются очень четко, так как вблизи точки эквивалентности в процессе

титрования потенциал практически не изменяется.

Анализируют не менее трех различных аликвот, рассчитывают содержание титруемого металла в образце и проводят статистическую обработку данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 приведены экспериментальные результаты контрольных опытов при различных значениях рН растворов определяемых металлов.

Таблица 1 – Влияние рН на определение висмута (III), цинка(II), меди(II), свинца(II) (объем раствора 25 мл, температура 25°С, время 5-7 мин, число параллельных определений 3)

Ион	рН р-ра	Введено, мг	Найдено, мг	Величина скачка потенциала, мВ	Ошибка, %
Bi	1,70	1,029	-	-	- *
	1,92	1,029	1,024	15	-0,48
	2,18	1,027	1,024	35	-0,29
	2,90	1,027	1,029	35	0,19
	3,22	1,027	1,024	20	-0,29
	3,78	1,027	1,029	15	0,19
	4,19	1,027	1,029	25	0,19
	4,69	1,027	1,050	10	2,25
5,08	1,027	-	-	- *	
Zn	3,6	17,71	-	-	- *
	4,1	17,71	17,90	20	-1,07
	4,4	17,71	17,74	35	-0,17
	4,7	17,71	17,74	35	-0,17
	5,0	17,71	17,74	40	-0,17
	7,2	17,71	17,81	40	-0,56
	9,0	17,71	17,74	45	-0,17
Pb	3,5	20,55	20,59	15	0,20
	4,1	20,55	20,59	25	0,20
	4,7	20,55	20,59	60	0,20
	5,1	20,55	20,59	35	0,20
	5,5	20,55	20,59	35	0,20
	6,7	20,55	20,59	35	0,20
	7,5	20,55	20,59	35	0,20
9,0	20,55	20,59	40	0,20	
Cu	3,6	7,999	8,399	35	5,0
	4,1	7,999	8,051	20	0,65
	4,7	7,999	8,011	30	0,15
	5,0	7,999	8,011	35	0,15
	6,0	5,730	5,745	40	0,26
	7,2	16,02	15,94	35	-0,50
	9,0	16,02	15,94	40	-0,50

- * – Скачка потенциала в точке эквивалентности не наблюдается. При рН ниже 1,9 электрод теряет свою функцию

Как видно из таблицы 1, наибольшие скачки потенциала в точке эквивалентности, следовательно, наибольшая чувствительность и точность определения достигается при значениях pH: 2,2÷3,2 для висмута, 5,0÷9,0 для цинка и меди, 4,7÷9,0 для свинца.

В таблице 2 приведены экспериментальные результаты контрольных опытов при различных содержаниях определяемых металлов в растворах.

Таблица 2 позволяет сделать выводы о границах определяемых концентраций катионов. Определение висмута (III) возможно при его содержании 13 - 420 мкг/мл раствора в электрохимической ячейке с ошибкой еди-

ничных определений не более 1%, и при содержании 4 - 13 мкг/мл раствора в растворе с ошибкой единичных определений не более 3%. Цинк(II) возможно определять при его содержании 14 - 708 мкг/мл раствора в электрохимической ячейке с ошибкой единичных определений не более 1%. Количественное определение свинца(II) возможно при его содержании 0,14 - 2,3 мг/мл раствора в электрохимической ячейке с ошибкой единичных определений не более 1%. Медь(II) можно определить с ошибкой единичных определений не более 1% при ее содержании 32 - 660 мкг/мл раствора.

Таблица 2 – Контрольные определения висмута (III), цинка(II), меди(II), свинца(II) (объем раствора 25 мл, температура 25°C, время 5-7 мин, число параллельных определений 3)

Ион, pH раствора	Введено, мг	Найдено, мг	Опр. конц., моль/л	Опр. конц., мкг/мл	Скачок потенциала, мВ	Ошибка, %
Bi	15,43	-	$2,994 \times 10^{-3}$	625,8	-	- *
	10,43	10,38	$1,996 \times 10^{-3}$	417,2	45	-0,44
	1,043	1,045	$1,996 \times 10^{-4}$	41,72	35	0,18
	0,5215	0,5198	$9,982 \times 10^{-5}$	20,86	15	0,33
	0,4172	0,4180	$7,9856 \times 10^{-5}$	16,69	15	0,18
	0,3107	0,3081	$5,9472 \times 10^{-5}$	12,43	20	-0,84
	0,2071	0,2011	$3,9648 \times 10^{-5}$	8,286	30	-2,9
	0,1036	0,1035	$1,9824 \times 10^{-5}$	4,143	10	0,02
	0,0518	-	$0,9912 \times 10^{-5}$	2,072	-	- **
Zn	17,70	17,65	$1,083 \times 10^{-2}$	708,0	60	0,28
	8,851	8,864	$5,417 \times 10^{-3}$	359,0	35	-0,15
	2,655	2,660	$1,625 \times 10^{-3}$	106,2	35	-0,19
	1,770	1,765	$1,083 \times 10^{-3}$	70,80	35	0,28
	0,8851	0,8866	$5,420 \times 10^{-4}$	35,90	35	-0,17
	0,3541	0,3522	$2,170 \times 10^{-4}$	14,16	20	0,54
Pb	57,07	57,24	$1,102 \times 10^{-2}$	2283	85	0,30
	20,59	20,55	$3,966 \times 10^{-3}$	823,6	50	-0,19
	10,27	10,30	$1,983 \times 10^{-3}$	410,8	45	0,45
	5,137	5,096	$9,920 \times 10^{-4}$	205,5	30	-0,80
	4,566	4,574	$8,810 \times 10^{-4}$	182,6	10	0,16
	3,424	3,399	$6,610 \times 10^{-4}$	137,0	10	-0,74
	3,424	-	$4,410 \times 10^{-4}$	19,26	-	-*
Cu	16,46	16,42	$1,036 \times 10^{-2}$	658,4	65	-0,24
	9,863	9,875	$6,218 \times 10^{-3}$	394,5	65	0,12
	6,576	6,544	$4,145 \times 10^{-3}$	263,0	50	-0,49
	1,926	1,923	$1,214 \times 10^{-3}$	77,04	45	-0,16
	1,605	1,597	$1,012 \times 10^{-3}$	64,20	40	-0,50
	0,8024	0,8085	$5,058 \times 10^{-4}$	32,10	30	0,76
	0,4814	0,4947	$3,035 \times 10^{-4}$	19,26	20	2,76

- * – Происходит осаждение висмута(III) из раствора.

Определению висмута(III) не мешает наличие в растворе олова (II), кобальта (II), кадмия (II), щелочных и щелочноземельных металлов, содержание которых может превышать содержание висмута в растворе на порядок и более. Мешает определению

висмута в растворах наличие свинца (II), галлия (III) и индия (III) при массовых соотношениях в пробе Bi:Pb = 1:2; Bi:Ga = 1:0,3; Bi:In = 1:0,06.

Определению цинка(II), меди(II), свинца(II) не мешает наличие в растворе таллия(I), щелочных и щелочноземельных металлов.

таллов, содержание которых может превышать содержание определяемого иона в растворе на порядок и более. Но их значительный избыток может увеличивать ионную силу раствора, и, как следствие, снижать условную константу реакции комплексобразования и нивелировать скачки потенциала.

Ионы меди(II), свинца(II), олова(II), кобальта(II), никеля(II), кадмия(II), галлия(III), хрома(III) и алюминия(III) титруются совместно с цинком(II).

Присутствие галлия(III) в количествах, меньших количества свинца, определению не мешает. Ионы меди(II), цинка(II), олова(II), кобальта(II), никеля(II), кадмия(II), висмута(III), хрома(III) и алюминия(III) титруются совместно со свинцом(II).

Ионы цинка(II), свинца(II), олова(II), кобальта(II), никеля(II), кадмия(II), галлия(III), хрома(III) и алюминия(III) титруются суммарно с медью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что висмутовый индикаторный электрод имеет линейную зависимость потенциала от показателя концентрации таких катионов, как висмут (III), цинк(II), медь(II), свинец(II). Диапазон определяемых концентраций при этом составляет 1-2 порядка. Основное преимущество потенциометрического титрования состоит в исключении из работы металлоиндикатора, что приводит к снятию обычных для комплексонометрии жестких ограничений на значения pH анализируемого раствора. Разработанные методики позволяют проводить определения в диапазонах pH 2 единицы для висмута и 5-5,5 единиц для меди, свинца и цинка. При этом методики визуального титрования висмута допускают колебания pH раствора в диапазоне 0,5 единиц, меди – в 1 единицу, свинца и цинка – в 0,5 единиц [7]. Еще одним плюсом потенциометрического титрования будет устранение влияния на результат анализа нередко присутствующих посторонней окраски и взвеси в образцах реальных объектов. Предложенные методики не требуют использования токсичных или дорогих материалов и могут быть реализованы в любой химической лаборатории. Предполагается, что данные методики могут быть использованы для дифференцированного титрования некоторых смесей металлов [13]. Разработанные способы предлагается использовать для аналитического контроля метал-

лургической продукции, сырья, стоков и сбросов, фармакологических препаратов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kotrly S., Vrestal J. Complexometric titrations (chelatology). XLVII. Microdetermination of bismuth and lead by stepwise titration to Xylenol Orange. Investigation of color change of indicators by photometric titration // Coll. Czech. Chem. Comm., 1960. – Vol. 25, p. 1148
2. Suk V., Miketukova V. Complexometric titrations (chelatology). XLI. Photometric titrations of bismuth and copper with Pyrocatechol Violet as indicator // Coll. Czech. Chem. Comm., 1959. – Vol. 24, p. 2818
3. Flashka H., Abdine H. Mikrotitrationen mit äthylendiamintetraessigsäure. XV 1-(2-Pyridyl-azo)-2-naphthol als komplexometrischer indikator // Microchimica Acta, 1956. - Vol.44. - P. 770-777
4. Flaschka H. Über mikrotitrationen mit äthylendiamintetraessigsäure. I // Mikrochem, 1952. – Vol. 39. – P.38-50
5. Cheng K.L., Bray R.H. 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol as possible analytical reagent // Anal. Chem., 1955. – Vol. 27. – P. 782-785
6. Liteanu C., Murgu G., Beiträge zur komplexometrischen bestimmung von kationengemischen // Z. Anal. Chem., 1960. – Vol. 175. – P. 1-4
7. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г.Шварценбах, Г.Флашка. – М.: Химия, 1970. –360 с.
8. Schwarzenbach G., Anderegg G. Die verwendung der quecksilberelektrode zur bestimmung der stabilitätskonstanten von metallkomplexen // Helv. Chim. Acta, 1957. - Vol. 40, p. 1773-1792
9. Přibil R., Kondela Z., Matyska B. Use of complexones in chemical analysis. XIII. Potentiometric determination of certain cations by means of "complexone III" solutions // Coll. Czech. Chem. Comm., 1951. - Vol. 16, p. 80-84
10. Reilley, C.N.; Schmid, R.W.; Lamson, D.W. Chelometric titrations of metal ions with potentiometric end point detection // Anal. Chem., 1958. Vol. 30, p. 953–957.
11. Khalifa H., Soliman A. Back titration with mercuric nitrate in alkaline medium // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1959. - Vol. 169, p. 109-115
12. Fawzy S. Sadek, Charles N. Reilley. Ultramicro chelometric titrations with potentiometric end point detection // Microchemical Journal, 1957. Vol. 1, Issue 2, P. 183-201
13. Терентьев Р.А., Чеботарев В.К., Ильина Е.Г., Пасека А.Е., Полякова И.Ю., Опекунова Я.Н. Возможности использования динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты для анализа смесей тяжелых металлов // материалы VI Международной научно-практической конференции «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде», Семей, 2010. –Семей, 2010