

ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 543.24

МОДЕЛЮВАННЯ СИСТЕМ З ОДНОЧАСНИМИ ТИТРИМЕТРИЧНИМИ РЕАКЦІЯМИ РІЗНИХ ТИПІВ

Стецик В.В.

Донецький національний університет

Суміщення в одному акті двох одночасних титриметричних реакцій різних типів дає помітну економію реактивів і часу. Внаслідок синергетичного зміщення рівноваг двох титриметричних реакцій можуть також покращуватись характеристики кривих титрування. В роботі сформульовані принципи поєднання титриметричних реакцій різних типів в одному процесі. На основі розрахованих кривих титрування наведені приклади поєднання в одному акті різних титриметричних реакцій. Приведені кількісні характеристики кривих титрування.

Ключові слова: титриметричні реакції, змішане титрування, розрахунок кривих титрування, методи титрування, синергізм реакцій.

Постановка проблеми. Суміщення одночасного визначення кількох компонентів в одній пробі на сьогодні є однією з головних тенденцій аналітичної хімії. В літературі є інформація про використання мультисенсорних систем для одночасного якісного та кількісного визначення в одній пробі кількох компонентів [1, с. 732]. Титриметричний аналіз також дає можливість для одночасного визначення в одній пробі більш, ніж одного компонента, шляхом поєднання в одному процесі одночасних титриметричних реакцій різних типів, що може дати певну економію часу і реактивів. В деяких випадках при цьому можна покращити і характеристики кривих титрування за рахунок взаємного зміщення направо рівноваг титриметричних реакцій.

Розрахунок кривих титрування та керування процесом при поєднанні в одному акті двох одночасних титриметричних реакцій різних типів на порядок складніші, ніж у випадку єдиної титриметричної реакції, а область їх можливого застосування набагато вужча. Мабуть, тому методика такого аналізу поки що не знайшла розповсюдження в літературі. Але в останні роки ситуація принципово змінилась внаслідок широкого впровадження персональних комп'ютерів і на їх основі математичних комп'ютерних програм, що дає можливість оперативно розраховувати складні іонні рівноваги, які спостерігаються в системах при змішаному титруванні.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Значні новації в методику класичних та інструментальних титриметричних методів аналізу були запропоновані в роботі [2], але одночасні титриметричні реакції різних типів в одній системі в роботі не висвітлені. В роботі [3] на кількох прикладах були розглянуті принципи суміщення різних титриметричних реакцій, що відбуваються одночасно в одній системі.

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми. Попередні роботи не дають достатньо повного уявлення про методичні особливості та можливості змішаного титрування, тому є потреба більш широкого розгляду питання. Кожна нова модель системи із змішаним титруван-

ням має самостійне значення, оскільки являється основою відповідної методики визначення.

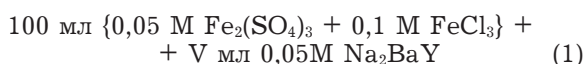
Мета статті. Головною метою статті є розгляд нових систем із змішаним титруванням і більш повна розробка методичних принципів поєднання одночасних титриметричних реакцій різних типів в єдиному титриметричному акті, виявлення можливих переваг від такого поєднання. Порівняння переваг від проведення аналізу з застосуванням послідовних чи одночасних титриметричних реакцій різних типів.

Виклад основного матеріалу. Поєднуються в принципі всі типи титриметричних реакцій, хоча і з різною частотою. На нашу думку, реакції осадження легше поєднати з реакціями інших типів. Розглянемо кілька варіантів поєднання методів хімічного титриметричного аналізу в одному акті титрування.

Щоб в одному акті поєднати дві різні титриметричні реакції, необхідно, як правило, щоб одна частина титранту (один іон або одна нейтральна сполука) взаємодіяла з одним компонентом суміші, а друга частина титранту – з другим компонентом або з обома компонентами аналізованої суміші. Титрування з одночасним протіканням в одному акті двох титриметричних реакцій різних типів можливе, наприклад, в системах: $(\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NaOH})$ + титрант H_2SO_4 , $(\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NaOH})$ + титрант $(a\text{HCl} + b\text{Na}_2\text{SO}_4)$, $(\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4)$ + титрант $\text{Ba}(\text{OH})_2$, нітри-то-баріометричний варіант змішаного титрування $(\text{FeSO}_4 + \text{FeCl}_2$ в присутності трилону Б) + титрант $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3)$ + титрант Na_2BaY .

Розглянемо кілька варіантів поєднання методів класичного хімічного титриметричного аналізу в одному акті титрування. Для ілюстрації принципів методики змішаного титрування приведемо криві титрування в кількох подібних системах. В системах з двома одночасними титриметричними реакціями розрахунок кривих титрування значно складніший, ніж у випадку однієї титриметричної реакції, і його доцільно виконувати з застосуванням однієї з комп'ютерних математичних програм. В розрахунку кривих нижче ми взяли за основу випробовану методику, приведену в [4].

Суміщення осаджувального та комплексонометричного титрування розглянемо на прикладі системи:



Діючі в змішаному титруванні два фактори (в деяких випадках можливо і більше двох) можуть бути і роз'єднані, наприклад, введеному на рис. 1 (а) прикладі осаджувальний і комплексонометричний фактори можуть задаватись різними нейтральними сполуками, що дає можливість видозмінювати умови титрування: порядок відтитрування компонентів суміші, відстань між точками еквівалентності на кривій титрування (в одиницях об'єму), порядок зміни забарвлення при індикаторному титруванні. Сказане може проілюструвати рис. 1 (b), який ґрунтується на тому ж хімізмі, що і рис. 1 (а), але на рис. 1 (b) осаджувальний і комплексонометричний фактори вже роз'єднані, їх співвідношення змінене, що дало можливість змінити порядок відтитрування компонентів (спочатку катіон заліза, потім сульфат-іон).

Запропонований варіант змішаного титрування можливий тому, що умовна константа стійкості комплексонату заліза (3) при $\text{pH} = 3$ достатньо велика, а комплексонату барію – дуже мала. Подібний варіант титриметричного визначення можливий і у випадку, якщо в системі замість заліза (3) буде інший катіон, що утворює дуже стійкий комплексонат.

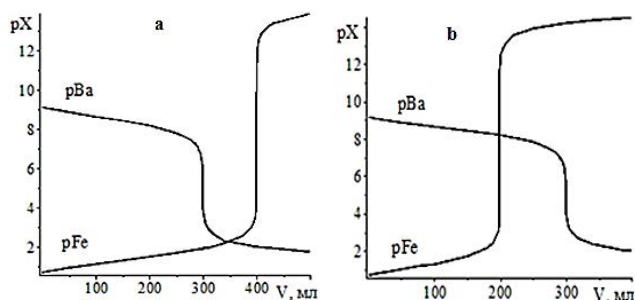
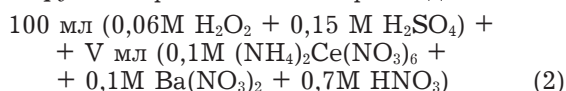


Рис. 1. Криві комплексонометричного (pFe) та осаджувального (pBa) титрування 100 мл суміші $\{0,05 \text{ M Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 0,1 \text{ M FeCl}_3\}$ розчином $0,05 \text{ M Na}_2\text{BaY}$ (а), розчином суміші $\{0,1 \text{ M Na}_2\text{H}_2\text{Y} + 0,05 \text{ M BaCl}_2\}$ (b), одержані в одному титруванні при $\text{pH} = (3)$

Для прикладу розглянемо один із способів реєстрації кінцевих точок титрування (КТТ) в системі, представлений на рис. 1 (b), індикаторним методом. Для реєстрації 1-ої КТТ можна використати сульфосаліцилову кислоту (червоний колір – жовтий). Крутизна 2-го стрибка на рис. 1 (b) задовільна ($d\{p\text{Ba}\}/dV = 3 \cdot 10^3 \text{ л}^{-1}$), що дозволяє провести осаджувальне титрування у водному розчині з індикатором. Але стрибок можна ще покращити. Після виходу з першого стрибка для зменшення розчинності BaSO_4 додати біля 50% етанолу або ацетону і закінчувати титрування з індикатором хлорфосфозадо III [2, с. 86]. Без накладання кольорів цей індикатор змінює забарвлення з червоного на синє, а з врахування накладки залишкового жовтого забарвлення сульфосаліцилової кислоти буде спостерігатись перехід в зелений колір, підходять й інші індикатори [2]. При накладці забарвлень індикаторів надійніше використання свідків.

Суміщення осаджувального та окисно-відновного титрування розглянемо на прикладі системи:



При визначенні в досліджуваній суміші концентрацій H_2O_2 та H_2SO_4 в змішаному титранті повинні бути відомі точні концентрації перших двох компонентів, що представляють окисник (Ce^{4+}) та осаджувач (Ba^{2+}), і хоч наближена концентрація азотної кислоти. Реальний потенціал пари $\text{Ce}(\text{IV}) - \text{Ce}(\text{III})$ залежить від виду та концентрації кислоти, для досліджуваної системи більше підходить значення $1,61 \text{ В}$ [5, с. 369]. Криві одночасних окисно-відновного та осаджувального титрувань в одній і тій же системі представлено на рис. 2 (а, b). Крива окисно-відновного титрування в області стрибка має дуже велику крутизну (індекс крутизни перевищує $1 \cdot 10^8 \text{ В/л}$), а крива осаджувального титрування має задовільну крутизну (індекс $1,2 \cdot 10^3 \text{ л}^{-1}$), що дозволяє реєструвати обидві КТТ візуальним індикаторним методом. В 1-ій КТТ електродний потенціал складає $1,0 \text{ В}$, оскільки стрибок дуже великий, тому вибір індикаторів також великий. Зручно застосувати індикатор 2,2-дипіридил (комплекс з рутенієм). Цей індикатор характеризується $E^0 = 1,33 \text{ В}$ і змінює забарвлення на стрибку, при окисненні переходить в безбарвну форму і не буде в подальшому давати накладку кольору [6, с. 332]. Можна також застосувати рекомендовані в літературі індикатори фероїн або нітрофероїн [6, с. 332; 5, с. 379], які при окисненні переходять в блідо-блакитний колір, накладка якого в подальшому малопомітна. Реєстрація КТТ осаджувального у водному розчині можлива, але для підвищення точності краще кінцівку провести у водно-неводному розчині як в попередній системі, представлений на рис. 1 (b).

Суміщення кислотно-основного та осаджувального титрування розглянемо на прикладі системи:

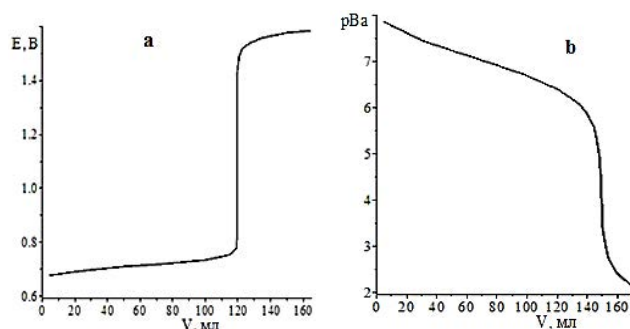
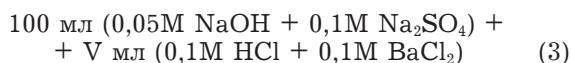


Рис. 2. Криві окисно-відновного (а) та осаджувального (b) титрування 100 мл суміші $(0,06 \text{ M H}_2\text{O}_2 + 0,15 \text{ M H}_2\text{SO}_4)$ розчином $(0,1 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 + 0,1 \text{ M Ba}(\text{NO}_3)_2 + 0,7 \text{ M HNO}_3)$, одержані в одному титруванні

Відповідні криві представлені на рис. 3. Крива кислотно-основного титрування 3 (pH) має великий стрибок, для реєстрації КТТ краще використати індикатор, що переходить в безбарвну форму, наприклад, о-крезолфталейн або фенолфталейн. Крива осаджувального титруван-

ня 3 (рВа) має задовільні характеристики (індекс крутизни $6 \cdot 10^3 \text{ л}^{-1}$), що дозволяє проводити титрування у водному розчині. Точність осаджувального титрування можна ще покращити, як в прикладі, представленою на рис. 1 (b).

Умови застосування одночасних чи послідовних титриметричних реакцій різних типів. Визначення компонентів в одній і тій же системі, які змодельовані в даній статті, в роботі [3] та в інших аналогічних системах з застосуванням одночасних титриметричних реакцій різних типів, як правило, можуть бути реалізовані і з застосуванням таких же титриметричних реакцій, але вже послідовних. Наприклад, при аналізі суміші, представленої рівнянням (3) і на рис. 3, можна спочатку провести кислотно-основне титрування за схемою



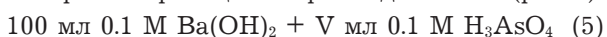
а після виходу із стрибка – провести осаджувальне титрування одержаної суміші розчином BaCl_2 . Спосіб послідовного проведення титриметричних реакцій дає більше можливостей для створення умов, найбільш оптимальних для протікання спочатку першої титриметричної реакції, а потім – другої. По ходу процесу ці умови можна регулювати, наприклад, змінювати кислотність.

При проведенні змішаного титрування за схемою (3) кислотність в колбі для титрування збільшується і після 1-го стрибка, що в деякій мірі підвищує розчинність сульфату барію (за рахунок збільшення концентрації гідросульфат-іонів) і погіршує подальший стрибок осаджувального титрування. Якщо ж знайдено умови, які задовольняють обидві титриметричні реакції різних типів (як в розглянутій системі), тоді можна провести змішане титрування, оскільки воно дає економію, перш за все, часу. Цей спосіб найбільш прийнятний для серійних аналізів однотипних проб, коли співвідношення досліджуваних компонентів наперед орієнтовно відоме.

Синергізм двох титриметричних реакцій в значній мірі проявляється в системах типу: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ + титрант H_3PO_4 або H_3AsO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ + титрант $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ та ін. У вказаних системах в ролі титриметричних можуть бути використані реакції нейтралізації або осадження або ж обидві в залежності від порівняльних характеристик їх кривих титрування та зручності реєстрації КТТ. При вказаному вище порядку титрування в осад випадає і залишається в осаді до кінця стрибка тільки середня сіль, яка не заважає титруванню. Одночасне протікання в одній системі реакцій осадження і нейтралізації призводить до взаємного зміщення обох рівноваг направо, збільшення повноти протікання обох реакцій й покращення характеристик кривих титрування.

Зауважимо, що при взаємодії гідроксиду барію з більш сильними кислотами типу селенової або сірчаної синергізм виражений значно слабше, бо ці кислоти набагато сильніші, ніж фосфорна чи арсенатна, й дві титриметричні реакції йдуть майже незалежно одна від одної.

Конкретніше розглянемо прояви синергізму титриметричних реакцій на прикладі системи (рис. 4):



Максимальний коефіцієнт крутизни кислотно-основного титрування в області єдиного стрибка $\approx 2 \cdot 10^6 \text{ л}^{-1}$, зміні об'єму титранту на $\pm 0,1\%$ від

еквівалентного відповідає стрибок рН 5,7, тобто характеристики дуже добрі, що дозволяє проводити точне індикаторне титрування (для порівняння максимально можлива крутизна в кислотно-основному титруванні, що досягається в реакції 0,1М сильної кислоти з 0,1 М лугом, дорівнює $1 \cdot 10^6 \text{ л}^{-1}$). Ефект синергізму повніше проявляється, коли КТТ по обох видах титрування досягаються одночасно, в останньому випадку при $V = 100 \text{ мл}$. В той же час при описаному в літературі типовому титруванні в подібній системі, але без утворення осаду [7, с. 238].

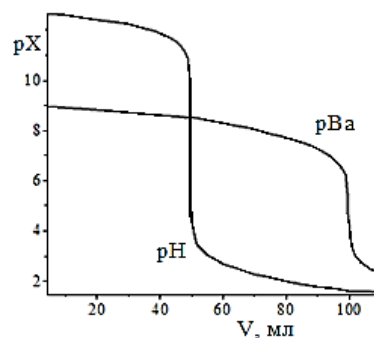


Рис. 3. Криві кислотно-основного (рН) та осаджувального (рВа) титрування 100 мл $(0,05\text{М NaOH} + 0,1\text{М Na}_2\text{SO}_4)$ розчином $(0,1\text{М HCl} + 0,1\text{М BaCl}_2)$

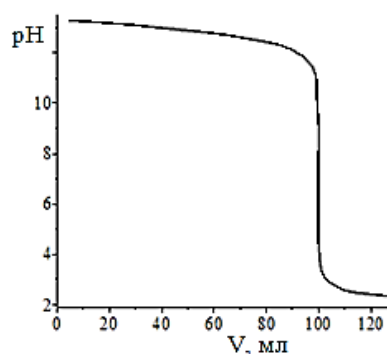


Рис. 4. Крива кислотно-основного титрування 150 мл $0,1 \text{ М } \text{Ba}(\text{OH})_2$ розчином $0,1 \text{ М } \text{H}_3\text{AsO}_4$

$100 \text{ мл } 0.1 \text{ М } \text{H}_3\text{AsO}_4 + V \text{ мл } 0.1 \text{ М } \text{NaOH}$ (6) коефіцієнти крутизни набагато менші ($4 \cdot 10^2 \text{ л}^{-1}$ для першого стрибка, $5 \cdot 10^2 \text{ л}^{-1}$ для другого) і точність індикаторного титрування також значно менша. Аналогічні результати були одержані для ортофосфорної кислоти [3]. Бачимо також, що порядок титрування іноді може принципово змінювати характер кривої: якщо поміняти місцями приведені на рис. 4 титрант і досліджуванний розчин, тоді на кривій титрування буде вже два більш дрібні нечіткі стрибки.

Зауважимо, що при визначенні арсенатної та фосфорної кислот взаємне зміщення рівноваг з дуже добрими результатами може проявлятися і в іншій формі (як синергізм титриметричної реакції з нетитриметричною). Якщо до вихідного досліджуваного розчину фосфорної кислоти додати деякий надлишок солі типу хлориду барію і титрувати розчином луку (NaOH , KOH), тоді характеристики єдиного стрибка на кривій титрування будуть дуже високі [8], що фактично дорівнюють максимально можливим для кислотно-основного

титрування, для арсенатної кислоти – результати аналогічні і практично співпадають з тими, які спостерігаються при титруванні за схемою (5).

Висновки і пропозиції. В роботі розширено уявлення про можливі форми організації титриметричного аналізу при визначенні компонентів суміші, показано можливості змішаного титрування і змішаних титрантів. Визначення компонентів суміші в одній пробі з застосуванням послідовних титриметричних реакцій різних типів дає більші можливості для створення оптимальних умов протікання цих реакцій, а з застосуванням одночасних титриметричних реакцій – дає економію, перш за все, часу. Застосування одночасних різних титриметричних реакцій найбільше підходить для серійних однотипних аналізів, коли співвідношення компонентів наперед орієнтовно відоме.

Порядок титрування може впливати не тільки на послідовність зміни забарвлення індикаторів, а

й у деяких випадках принципово змінювати характеристики кривих титрування, змінювати число стрибків на кривих. За рахунок зміни порядку титрування можна небажані ускладнення (наприклад, утворення реакційно здатного в даній системі осаду) перевести на ділянку кривої вже після стрибка, коли цей факт вже не має значення.

В методах титриметричного визначення арсенатної кислоти найкращі характеристики кривої титрування мають місце при визначенні за схемою (5), аналогічно – при визначенні фосфорної кислоти. Практично такі ж характеристики кривих спостерігаються в методі, коли до вихідного розчину H_3EO_4 (де E – As, P) додають надлишок солі типу $BaCl_2$ і титрують лугом (NaOH, KOH). В цілому вдале використання взаємодії рівноваг титриметричних реакцій між собою і з іншими реакціями дає значні можливості для покращення характеристик ряду проблемних визначень.

Список літератури:

1. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. 1 / Под ред. И. П. Калинкина, В. И. Мосичева, А. А. Карцова, М. И. Булатова. – СПб.: АНО НПО «Мир и Семья», 2002. – 964 с.
2. Коренман И. М. Новые титриметрические методы / И. М. Коренман. – М.: Химия, 1983. – 176 с.
3. Стедик В. В. Методичні особливості хімічного аналізу з одночасним протіканням в одній системі титриметричних реакцій різних типів / В. В. Стедик // Молодий вчений. – 2015. – № 5 (20). Ч. 1. – С. 26-28.
4. Стедик В. В. Розрахунки іонних рівноваг в аналітичній хімії з застосуванням математичної комп'ютерної програми Maple / В. В. Стедик. – Донецьк: ДонНУ, 2012. – 132 с.
5. Лайтинен Г. А. Химический анализ / Г. А. Лайтинен, В. Е. Харрис. – М.: Химия, 1979. – 624 с.
6. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
7. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз / В. В. Болотов, О. М. Свечнікова, М. Ю. Голік та ін.; За ред. В. В. Болотова. – Вінниця: Нова Книга, 2011. – 424 с.
8. Стедик В. В. Розрахунок і аналіз кривих титрування кислотно-фосфатних сумішей та вибір оптимальних умов визначення їх складу / В. В. Стедик // Молодий вчений. – 2015. – № 12 (27). Ч. 1. – С. 22-28.

Стедик В.В.

Донецкий национальный университет

МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМ С ОДНОВРЕМЕННЫМИ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ РАЗНЫХ ТИПОВ

Аннотация

Совмещение в одном акте двух одновременных титриметрических реакций разных типов дает заметную экономию реактивов и времени. Вследствие синергетического смещения равновесий двух титриметрических реакций могут также улучшаться характеристики кривых титрования. В работе сформулированы принципы совмещения титриметрических реакций разных типов в одном процессе. На основе рассчитанных кривых титрования приведены примеры совмещения в одном акте разных титриметрических реакций. Приведены количественные характеристики кривых титрования.

Ключевые слова: титриметрические реакции, смешанное титрование, расчет кривых титрования, методы титрования, синергизм реакций.

Stetsyk V.V.

Donetsk National University

MODELING OF SYSTEMS WITH SIMULTANEOUS TITRIMETRIC REACTIONS OF DIFFERENT TYPES

Summary

The combination in a single act two simultaneous titration reactions of different types of reagents provides significant time savings. As a result of the displacement of equilibrium of two synergistic titration reactions can also improve the characteristics of the titration curves. The paper formulates the principles of combining different types of titration reactions in a single process. Based on the calculated titration curves are shown examples of combining in a single act of different titration reactions. Quantitative characteristics of curves of titration are provided.

Keywords: titrimetric reaction, mixed titration, calculation of titration curves, titration methods, synergies reactions.