

УДК 543.554.4

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ (II) И ЦИНКА (II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА

Шумар Светлана Викторовна,

канд. хим. наук, доцент каф. аналитической химии Химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: shumar.svetlana@yandex.ru

Гавриленко Михаил Алексеевич,

канд. хим. наук, доцент каф. технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: dce@tpu.ru

Кузьминская Елена Анатольевна,

магистрант каф. аналитической химии Химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: elanky@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью совершенствования метода потенциометрического анализа многокомпонентных смесей.

Цель исследования заключается в разработке способа комплексонометрического дифференцированного определения ионов меди (II) и цинка (II) из одного раствора методом потенциометрического титрования с компьютерной обработкой результатов титрования по способу фрагментарной линеаризации.

Методы исследования: титриметрия с визуальной индикацией точки эквивалентности, потенциометрия, метод фрагментарной линеаризации кривых титрования. Для отдельного определения металлов, дающих комплексоны близкой прочности, предложен метод потенциометрического титрования с варьированием кислотности среды в процессе титрования. Обработку данных потенциометрического титрования проводили методом линеаризации. Метод основан на построении математической модели процесса логарифмической кривой титрования, которую преобразуют заменой переменных в линейную регрессионную характеристику.

Результаты работы. Изучены условия дифференцированного комплексонометрического титрования ионов меди (II) и цинка (II) с использованием Pb-селективного электрода (Pb-ИСЭ) в качестве индикаторного. Потенциометрическое определение смеси ионов меди (II) и цинка (II), дающих комплексоны близкой прочности, проводили с варьированием кислотности среды в процессе титрования. В более кислой среде (ацетатный буфер) проводили определение ионов меди (II), в щелочной среде (аммиачный буфер) фиксировали второй скачок титрования, соответствующий суммарному содержанию ионов меди (II) и цинка (II). Предлагаемый способ отдельного определения ионов меди (II) и цинка (II) в их смеси апробирован на данных титрования модельных бинарных смесей и реальном объекте.

Выводы. Предложен простой и экспрессный способ дифференцированного потенциометрического определения ионов Cu (II) и Zn (II) при совместном присутствии с использованием Pb-ИСЭ в качестве индикаторного электрода. Величина относительного стандартного отклонения определяемых ионов в модельных бинарных смесях при содержании в 50 мл анализируемого раствора от 1 до 25 мг каждого компонента смеси, находится в пределах от 0,006 до 0,2. Достоинство предлагаемого способа состоит в одновременном определении по данным титрования одной аликвотной части раствора двух компонентов смеси без их предварительного разделения. Результаты потенциометрического анализа латуни Лс59-1 на содержание основных компонентов предлагаемым способом не показали статистически значимых расхождений с данными, полученными по стандартным методикам. Применение метода линеаризации для обработки кривых потенциометрического титрования повышает селективность титриметрических определений, посредством варьирования кислотности среды в процессе титрования, что расширяет возможности потенциометрического определения многокомпонентных систем в целом.

Ключевые слова:

Потенциометрическое титрование, определение меди, определение цинка, компьютерная обработка данных титрования, метод линеаризации.

Введение

Комплексонометрия в сочетании с инструментальной индикацией точки эквивалентности является чувствительным и надёжным методом анализа сплавов, почв, стройматериалов, технологических растворов и др. Из обширного круга хелатообразующих реагентов в практике химического анализа наибольшее применение нашёл комплексон

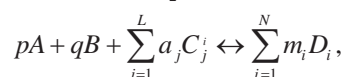
III (ЭДТА). В настоящее время прямо или косвенно данным реагентом можно определить более 40 неорганических катионов, а также анионов неметаллов и некоторых функциональных группировок в органических соединениях [1]. Такая универсальность является большим достоинством титранта, однако остаётся вопрос о его недостаточной селективности [2]. В практических целях комплексо-

метрическое последовательное титрование многокомпонентных смесей с потенциометрической индикацией почти не используется [3]. Основные причины заключаются в низкой селективности реагента, отсутствии электродов, чувствительных и селективных к ЭДТА и другим комплексонам, поэтому вызывает интерес возможность использования в практике анализа более широкого круга ионоселективных электродов (ИСЭ).

С каждым годом увеличивается число вновь созданных химических сенсоров [4–6], однако количество коммерчески доступных ограничено. Промышленно выпускаемые металл-селективные электроды с менее строгой функцией к своим ионам находят применение в потенциометрическом титровании. Известно, что Cu^{2+} , Ag^+ , Fe^{3+} , Hg^{2+} и др. влияют на потенциал Рb-ИСЭ [7, 8]. Титрование «чужих» ионов с использованием металл-ИСЭ халькогенидных электродов было опробовано нами в практике осадительного титрования [9]. Этот же приём был исполнен и в настоящей работе в отношении реакций комплексометрического титрования. Таким образом, могут быть расширены границы использования одного и того же ионоселективного электрода для решения разных задач в потенциометрии. Количественное определение цинка (II) и меди (II) в аналитических лабораториях проводят различными химическими, физическими и физико-химическими методами [10–12]. Лидирующее место согласно количеству публикаций за последние годы занимают физические методы анализа, многие из которых требуют наличия дорогостоящей аппаратуры, реактивов, введения дополнительной стадии пробоподготовки анализируемой пробы. Электрохимические методы анализа, несмотря на бурное развитие более новых методов, остаются актуальными благодаря высокой точности и общедоступности. Значительными преимуществами потенциометрии среди других аналитических методов контроля являются: возможность использования при непрерывном контроле, простота анализа, приборная обеспеченность, легкость автоматизации.

Использование компьютерной обработки данных, математических и статистических методов для описания химических процессов в значительной степени позволяет расширить возможности метода анализа, увеличить объём информации о материале исследуемой системы, прогнозировать её поведение в различных условиях, повысить чувствительность и селективность анализа в целом. Для прогнозирования возможности последовательного титрования ионов металлов при совместном присутствии в литературе предложено несколько теоретических подходов, основанных на математическом описании процесса титрования [13–16]. Цель исследования заключается в разработке способа комплексометрического дифференцированного определения меди (II) и цинка (II) из одного раствора методом потенциометрического титрования с использованием метода фрагментар-

ной линейаризации для обработки данных. Метод линейаризации базируется на использовании наиболее полной модели процесса титрования, построенной комбинированием закона действия масс с уравнением материального баланса и связи. Для упрощения вычислительного алгоритма математическую модель процесса логарифмической кривой титрования преобразуют заменой переменных в линейную регрессионную характеристику $y = V_{\text{eq}}x + y_0$, угловой коэффициент которой с точностью оценки методом наименьших квадратов численно равен объёму титранта в точке эквивалентности $V_{\text{eq}} = dy/dx$, а отрезок y_0 , отсекаемый на оси ординат, пропорционален константе равновесия. Одно из преимуществ метода линейаризации состоит в том, что он позволяет получить не только более точные результаты титрования, но и рассчитывать их по любому участку кривой титрования. В работах [17–19] предлагаемый метод фрагментарной линейаризации апробирован на данных потенциометрического осадительного титрования, в настоящем сообщении данный метод развит применительно к обработке данных комплексометрического титрования. Уравнение кривой потенциометрического титрования нисходящего типа по реакции комплексообразования:



где A – титруемая частица; B – титрующая частица; C_j – другие компоненты; D_i – продукты реакции, можно представить в виде уравнения прямой

$$y = V_{\text{eq}}x + y_0.$$

Используя замену переменных

$$x = R_A^\lambda \left(\frac{\beta}{1 - \beta R_A} \right)^{v-1},$$

$$y = \frac{xV}{1 - \beta R_A},$$

где

$$\lambda = \frac{p}{q}, \quad v = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{q},$$

отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат

$$y_0 = \frac{V_0 (K\eta)^{1/q}}{p^v c_i c_0^{\lambda-v}}, \quad (1)$$

где c_t – молярность титранта по частице B , а

$\eta = \sum_{i=1}^N m_i^m$; p, q, a_j – стехиометрические коэффици-

енты; $R_A = \exp[z(E - E_0)/\psi]$ – безразмерная переменная, характеризующая изменение равновесной концентрации иона-титранта относительно его концентрации в рабочем растворе c_i ; z – зарядовое число титруемого иона A ; E – электродный потенциал при добавлении V титранта; E_0 – его исходное значение при $V=0$; $\beta = 1 + (V/V_0)$ – коэффициент разбавления раствора в процессе титрования; V_0 – на-

чальный объем титруемого раствора; V_{eq} – эквивалентный объем титранта; $\psi = RT/F$ – коэффициент Нернста; c_0 – концентрация иона A ; c_t – концентрация титранта по иону B . Параметры V_{eq} и y_0 линеаризованной модели кривой титрования могут быть рассчитаны взвешенным методом наименьших квадратов как коэффициенты регрессии y на x . Значение K (2) константы диссоциации комплекса A_pB_q находится решением уравнения (1) в сочетании со стехиометрическим соотношением

$$qc_0V_0 = pc_tV_{\text{eq}},$$

$$K = \frac{p^p}{\eta} \left[y_0 \left(\frac{V_{\text{eq}}}{q} \right)^{\lambda-v} \left(\frac{c_t}{V_0} \right)^{\lambda-v+1} \right]^q. \quad (2)$$

При побочном взаимодействии компонентов A и B с посторонними частицами (например, при титровании в буферных средах) термодинамическая константа K должна быть заменена на условную константу K' , связанную с первой соотношением $K' = K\Phi_A^p\Phi_B^q$, где Φ_A и Φ_B – функции закомплексованности для компонентов A и B .

Нередко начальный участок кривой титрования имеет аномальную форму, не позволяющую измерить начальный потенциал E_0 . Это затруднение можно преодолеть, рассчитав E_0 по адекватному участку кривой титрования методом подбора как величину, обеспечивающую максимальную тесноту линейной связи между переменными x и y , характеризуемую коэффициентом корреляции r . В качестве критериальной функции используют разность $1-r^2$, добиваясь ее минимизации. Для получения правильных результатов анализа с использованием предложенной модели должны соблюдаться определенные условия титрования, обеспечивающие адекватность модели [20]. Вычислительный алгоритм предлагаемого метода апробирован на данных титрования индивидуальных ионов Cu (II) , Zn (II) раствором комплексона III и их бинарных смесей с помощью компьютерной программы DIGTITR LOG B, составленной на языке Turbo-Pascal.

Приборы и методы исследования

Экспериментальные кривые титрования регистрировали цифровым иономером И-135 в режиме измерения ЭДС; диапазон измерения от -1999 до $+1999$ мВ. Пределы допускаемых значений абсолютной погрешности в режиме измерения ЭДС ± 1 мВ. В работе использовали в качестве индикаторных электродов: халькогенидные мембранные ионоселективные Pb-ИСЭ , Cd-ИСЭ электроды (фирма «Krytur») в паре с хлоридсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ. Раствор титранта добавляли из пневматической полумикробюретки порциями по $0,2$ мл, уменьшая их до $0,03$ – $0,04$ мл вблизи точки эквивалентности. После каждой добавки титранта и перемешивания раствора магнитной мешалкой выжидали, пока не стабилизируются показания иономера, после чего записывали величину достигнутого равновесного потенциа-

ла. Для поддержания заданного значения pH использовали соответствующие буферные растворы. Стандартные растворы Cu (II) и Zn (II) готовили растворением точной навески металлов в разбавленной (1:3) азотной кислоте. Модельные растворы меди (II), цинка (II), и их смесей с соотношением компонентов вплоть до 10:1 в концентрационном диапазоне $1 \cdot 10^{-2}$... $1 \cdot 10^{-4}$ М готовили путем последовательного разбавления исходного более концентрированного стандартного раствора. В качестве фонового электролита для поддержания постоянной ионной силы применяли $0,05$ М раствор KNO_3 .

Для проверки разработанной методики использовали производственный образец медного сплава Лс59–1. Пробоподготовку и контрольное определение основных компонентов сплава в данном случае проводили по методикам ГОСТ 1652–77, предложенным для анализа медно-цинковых сплавов [21].

Результаты и их обсуждение

При потенциометрическом титровании неразделенных смесей обычно используют индикаторный электрод, чувствительный к тому компоненту смеси, который образует в данных условиях наиболее устойчивый комплекс, либо проводят титрование по методу вытеснения [22]. Чувствительность ИСЭ-селективных электродов к реагентам-комплексантам, по-видимому, обусловлена образованием в приповерхностном слое электрода прочных комплексных соединений с катионами металлов. В работе [23] теоретически обоснована и практически реализована возможность титрования органических комплексантов растворами Cu (II) и Zn (II) с использованием Cu-ИСЭ и Zn-ИСЭ . В настоящей работе исследована возможность использования Pb-ИСЭ и Cd-ИСЭ в качестве индикаторных электродов для комплексонометрического определения ионов меди (II) и цинка (II). Лучшими характеристиками по предварительным данным эксперимента обладает Pb-ИСЭ , что можно объяснить образованием более устойчивых комплексантов в приповерхностном слое Pb-ИСЭ электрода за счёт явления адсорбции. Результаты титрования ионов, полученные с использованием Cd-ИСЭ , расходятся в большей степени. В процессе комплексонометрического титрования двухкомпонентных модельных растворов Cu (II) и Zn (II) на кривых титрования, полученных с использованием Pb-ИСЭ в качестве индикаторного, наблюдается один скачок потенциала, соответствующий суммарному определению ионов, так как комплексы ЭДТА с медью и цинком имеют близкие константы устойчивости ($\lg \beta_{\text{Cu (II)}} = 18,8$ и $\lg \beta_{\text{Zn (II)}} = 16,26$) [24]. Следует отметить, что константы устойчивости комплексантов меди (II) и цинка (II) зависят от кислотности среды. Этилендиаминтетраацетаты металлов с высокими значениями условных констант устойчивости остаются достаточно прочными и в сильно-кислых средах, в то время как менее устойчивые частично или полностью диссоциируют на ионы.

Таким образом, ион водорода является простейшим маскирующим реагентом, поскольку он понижает условную константу устойчивости маскируемого иона [22]. Варьирование pH среды позволяет селективно титровать в кислой среде один катион в присутствии других и затем, после повышения pH, следующую группу катионов, комплексоноваты которых менее устойчивы. На рис. 1 зависимость 1 представляет типичную кривую титрования модельного раствора Cu (II) на фоне ацетатного буферного раствора с использованием Pb-ИСЭ в качестве индикаторного электрода. Кривые титрования имеют достаточно большой скачок потенциала в области точки эквивалентности и хорошо воспроизводятся. Зависимость 2 (рис. 1) соответствует титрованию раствора цинка (II) в тех же условиях. Кривая титрования имеет аномальный вид, потенциометрическое определение цинка не представляется возможным, что можно объяснить образованием более слабого комплекса цинка (II) с ЭДТА.

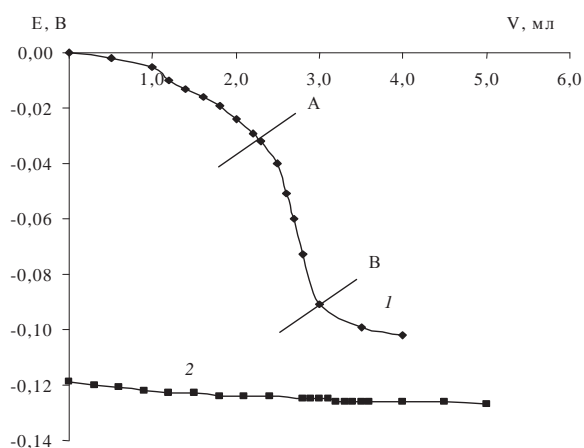


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования модельных растворов Cu (II) и Zn (II) раствором ЭДТА на фоне ацетатного буфера (зависимость 1 соответствует титрованию 50 мл раствора, содержащего 0,0027 M Cu (II) раствором 0,05 M ЭДТА, зависимость 2 соответствует титрованию раствора Zn (II) при тех же условиях и концентрациях)

Fig. 1. Curves of potentiometric titration of Cu (II) and Zn (II) model solutions with EDTA solution affected by the acetate buffer (dependence 1 corresponds to titration of 50 ml of the solution, containing 0,0027 M Cu (II) with the solution of 0,05 M EDTA, dependence 2 corresponds to titration of Zn (II) solution under the same conditions and at the same concentrations)

Для повышения точности результатов анализа кривые титрования обрабатывали методом фрагментарной линейаризации с помощью компьютерной программы DIFTITR LOG B, используя внутренние точки их ниспадающих ветвей. При обработке точек скачка потенциала (участок АВ) на кривой титрования потенциометрического титрования, представленной на рис. 1, зависимость 1, найдено, что теснота линейной связи между переменными x и y характеризуется коэффициентом корреляции $r=0,999998$ и максимальна при

$E_t=-0,222$ В. При этом наклон линейной характеристики $\text{tg}\alpha=V_{\text{eq}}(\text{Cu})=(2,722\pm 0,026)$ мл с надежностью $P=0,95$, что отличается от теоретического значения 2,70 мл на 0,8 %. Близость коэффициента корреляции к 1 убедительно свидетельствует об адекватности модели процесса титрования опытными данными.

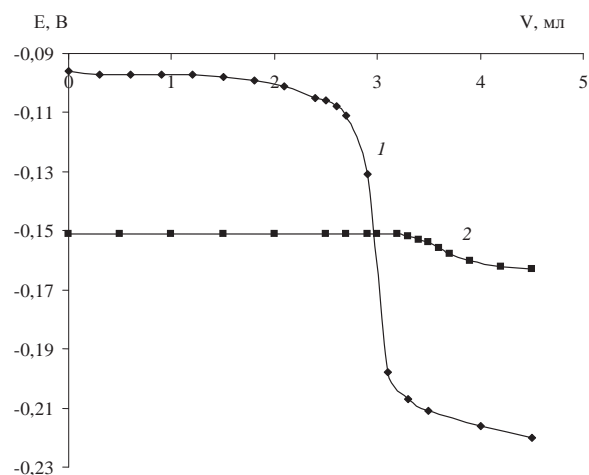


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования модельных растворов Cu (II) и Zn (II) раствором ЭДТА на фоне аммиачного буфера (зависимость 1 соответствует титрованию 50 мл раствора, содержащего 0,0027 M Cu (II) раствором 0,05 M ЭДТА, зависимость 2 соответствует титрованию 50 мл раствора, содержащего 0,0015 M Zn (II) раствором 0,02176 M ЭДТА)

Fig. 2. Curves of potentiometric titration of Cu (II) and Zn (II) model solutions with EDTA solution affected by the ammonia buffer (dependence 1 corresponds to titration of 50 ml of the solution, containing 0,0027 M Cu (II) with the solution of 0,05 M EDTA, dependence 2 corresponds to titration of 50 ml of the solution, containing 0,0015 M Zn (II) with the EDTA solution 0,02176 M)

С увеличением pH (рис. 2, зависимость 2) на кривой титрования появляется небольшой скачок потенциала, который соответствует титрованию раствора цинка (II). Тем не менее, метод линейаризации позволяет оценить эквивалентный объем титранта. Угловым коэффициентом линейной характеристики титрования $\text{tg}\alpha=V_{\text{eq}}(\text{Zn})=(3,447\pm 0,004)$ мл с надежностью $P=0,95$, что отличается от теоретического значения 3,36 мл на 2,6 %. На кривой титрования раствора меди (II) (рис. 2, зависимость 1) в области точки эквивалентности наблюдается достаточно высокий скачок потенциала. В результате обработки участка скачка потенциала найдено, что теснота линейной связи между переменными x и y характеризуется коэффициентом корреляции $r=0,99999$ и максимальна при $E_t=-0,251$ В. При этом наклон линейной характеристики $\text{tg}\alpha=V_{\text{eq}}(\text{Cu})=(2,766\pm 0,004)$ мл с надежностью $P=0,95$, что отличается от теоретического значения 2,70 мл на 2,4 %. Образование более устойчивых комплексоноваты меди (II) и цинка (II) в аммиачных средах, по сравнению с ацетатными, подтверждается литературными данными [22]. По-ви-

димому, это связано с образованием смешанных комплексов типа $Zn[NH_3]_xY^{2-}$, которые более устойчивы, чем простые комплексоны ZnY^{2-} [25]. Результаты потенциометрического титрования индивидуальных $1 \cdot 10^{-2} \dots 1 \cdot 10^{-4}$ М растворов меди (II) и цинка (II) при указанных условиях хорошо воспроизводятся ($Sr < 0,04$) и не содержат статистически значимых расхождений. Очередность титрования ионов в смесях зависит от констант устойчивости комплексов с металлом [2]. Принимая во внимание, что ионы меди (II) образуют с ЭДТА более устойчивые комплексы, сначала в более кислой среде (ацетатный буфер pH) проводили определение ионов меди (II), затем добавляли в титруемый раствор аммиак до pH 9, и фиксировали второй скачок титрования, соответствующий суммарному содержанию ионов меди (II) и цинка (II). Предлагаемый способ апробирован на титровании бинарных модельных растворов меди и цинка с различным содержанием компонентов. Проверку правильности определения проводили методом «введено-найденно». Результаты титрования модельных смесей меди (II) и цинка (II) представлены в табл. 1.

При содержании от 1 до 25 мг каждого компонента смеси в 50 мл анализируемого раствора величина относительного стандартного отклонения находится в пределах от 0,006 до 0,2, расхождение между истинным значением и найденным по t -критерию незначимо на фоне случайного разброса.

На рис. 3 представлена кривая потенциометрического титрования раствора сплава меди и цинка марки Лс59-1 с чётким проявлением двух скачков и фрагменты линеаризации её участков АВ и CD. При обработке точек внутренней зоны кривой потенциометрического титрования, представленной

на рис. 3, максимальная теснота линейной связи между регрессионными переменными x и y характеризуется коэффициентом корреляции $r=0,999$. Как видно, точки титрования в координатах x - y хорошо укладываются на прямую линию (коэффициент корреляции регрессии y на x $r=0,999$ и $r=0,999$). Близость коэффициента корреляции к 1 убедительно свидетельствует об адекватности процессов моделирования опытным данным. Теснота линейной связи между регрессионными переменными x и y максимальна при $E_i = -0,160$ В – для участка АВ и $E_i = -0,280$ В – для участка CD. Наклон линии регрессии $dy/dx = \text{tg} \alpha = V_{\text{eq}} = (3,236 \pm 0,076)$ мл, для первого скачка титрования и $dy/dx = \text{tg} \alpha = V_{\text{eq}} = (5,170 \pm 0,013)$ мл – для второго.

Таблица 1. Результаты отдельного потенциометрического определения меди и цинка в модельных бинарных смесях при ($P=0,95$; Pb -СЭ; $n=3$)

Table 1. Results of separate copper and zinc potentiometric determination in model binary mixtures at ($P=0,95$; Pb -СЭ; $n=3$)

Ион Ion	Соотношение Ratio	Введено, мг Added, mg	Найдено, мг Found, mg	Sr
Cu	1:1	6,2	$6,3 \pm 0,8$	0,05
Zn		6,2	$5,9 \pm 0,5$	0,04
Cu	1.5:1	1,6	$1,7 \pm 0,2$	0,05
Zn		1,1	$1,1 \pm 0,1$	0,04
Cu	1:2	4,9	$4,8 \pm 0,5$	0,04
Zn		10,2	$10,2 \pm 0,4$	0,2
Cu	1:5	4,9	$5,1 \pm 0,4$	0,3
Zn		25,6	$25,5 \pm 0,4$	0,006
Cu	5:1	12,1	$12,4 \pm 0,5$	0,02
Zn		2,8	$3,0 \pm 0,2$	0,02
Cu	10:1	17,2	$17,1 \pm 0,2$	0,05
Zn		1,9	$2,0 \pm 0,5$	0,1

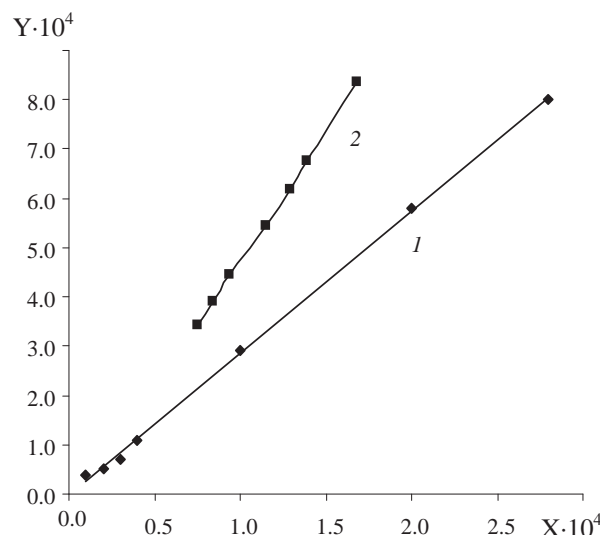
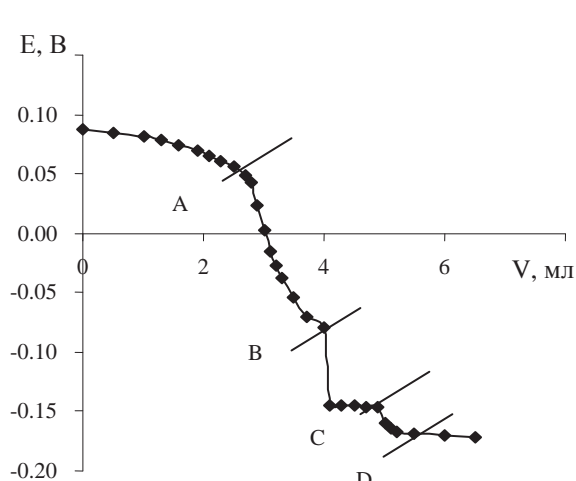


Рис. 3. Кривая потенциометрического титрования 50 мл раствора сплава, содержащего Zn (II) и Cu (II) раствором 0,0125 М ЭДТА и графики линеаризации фрагментов АВ (1) и CD (2)

Fig. 3. Curve of potentiometric titration of 50 ml of the alloy solution, containing Zn (II) and Cu (II) with the solution of 0,0125 M EDTA and graphs of linearization of fragments AB (1) и CD (2)

Одно из преимуществ метода линеаризации состоит в том, что он позволяет получить не только более точные результаты титрования, но и рассчитывать их по любому участку кривой титрования, в т. ч. не включающему точку эквивалентности. Однако наилучшие результаты получали при обработке точек внутренней зоны ниспадающей ветви кривой титрования, где значения регрессионных переменных изменяются на несколько порядков и аналитический сигнал наиболее информативен. В табл. 2 представлены результаты анализа сплава предлагаемым методом в сопоставлении с данными, предложенным для анализа медно-цинковых сплавов ГОСТ 1652–77 [21].

Таблица 2. Сравнение результатов анализа сплава марки Лс59–1 ($P=0,95$; $n=3$)

Table 2. Comparison of the results of analysis of the alloy of brand Ls59–1 ($P=0,95$; $n=3$)

Определяемый компонент Determined component	Найдено, мас. % Found, wt. %		F-критерий F-criterion	t-критерий t-criterion
	по ГОСТ [10] by the SS [10]	потенциометрически by potentiometry		
Cu (II)	59,6±1,0	58,6±1,0	1,9≤19,2*	2,05≤4,60*
Zn (II)	39,8±3,6	38,5±1,5	3,46≤19,2*	1,3≤4,60*

* – табличные значения.

* are the table values.

В потенциометрическую ячейку помещали 50 мл раствора сплава марки Лс59–1, содержащего основные компоненты ионы меди (II) и цинка (II), добавляли ацетатный буфер, фоновый электролит KNO_3 и титровали в кислой среде ионы меди (II) раствором ЭДТА. В процессе титрования раствор непрерывно перемешивали на магнитной мешалке, дожидаясь между добавлениями титранта устойчивых показаний иономеров. После завершения реакции комплексообразования меди (II) (вы-

ход первого скачка потенциала на плато) в раствор добавляли раствор аммиака для создания щелочной среды, продолжали титровать ионы цинка (II), и регистрировали второй скачок потенциала, соответствующий суммарному содержанию металлов.

Результаты потенциометрического анализа сплава Лс59–1 предлагаемым способом не показали статистически значимых расхождений с данными, полученными по стандартным методикам. Правильность разработанной методики проверена сопоставлением результатов определения меди (II) и цинка (II) по критериям Фишера и Стьюдента. Полученные результаты анализа свидетельствуют об однородности дисперсий и отсутствии статистически значимых различий между ними.

Заключение

Предложен простой и экспрессный способ дифференцированного потенциометрического определения ионов Cu (II) и Zn (II) при совместном присутствии с использованием Рb-ИСЭ в качестве индикаторного электрода. Величина относительного стандартного отклонения определяемых ионов в модельных бинарных смесях при содержании в 50 мл анализируемого раствора от 1 до 25 мг каждого компонента смеси находится в пределах от 0,006 до 0,2. Достоинство предлагаемого способа состоит в одновременном определении по данным титрования одной аликвотной части раствора двух компонентов смеси без их предварительного разделения. Результаты потенциометрического анализа латуни Лс59–1 на содержание основных компонентов предлагаемым способом не показали статистически значимых расхождений с данными, полученными по стандартным методикам. Применение метода линеаризации для обработки кривых потенциометрического титрования повышает эффективность титриметрических определений, а варьирование кислотности среды в процессе титрования увеличивает селективность титранта, что расширяет возможности потенциометрического определения многокомпонентных систем в целом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шваецбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
2. Юрист И.М., Талмуд М.М. Селективное комплексометрическое титрование. – М.: Наука, 1993. – 232 с.
3. Некоторые аспекты реакционной способности динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) / Р.А. Терентьев, В.К. Чеботарев, Е.Г. Ильина и др. // Известия Алтайского государственного университета. – 2011. – № 3-1 (71). – С. 143–147.
4. Неудачина Л.К., Петрова Ю.С., Раков Д.А. Селективное потенциометрическое определение серебра в оловянных и оловянно-свинцовых припоях с индикаторным модифицированным угольно-пастовым электродом // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18. – № 3. – С. 316–327.
5. Мохаммадзадех Кахки Р. Применение наночастиц в ионоселективных электродах для потенциометрических определений // Электрохимия. – 2013. – Т. 49. – № 5. – С. 515–524.
6. Химические сенсоры и их системы / Ю.Г. Власов, Ю.Е. Ермоленко, А.В. Легин, А.М. Рудницкая, В.В. Колодников // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 83. – № 9. – С. 900–919.
7. Боган В.И., Ребезов М.Б. Совершенствование потенциометрического метода определения токсичных элементов на примере определения свинца, кадмия и меди // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Пищевые и биотехнологии. – 2014. – Т. 2. – № 3. – С. 53–60.
8. Васильев В.Г., Фомина Л.В., Бензосюк С.А. Возможности потенциометрического определения ионов меди и цинка при совместном присутствии // Ангарская государственная техническая академия. – 2011. – Т. 1. – № 1-1. – С. 11–15.
9. Марьянов Б.М., Зарубин А.Г., Шумар С.В. Применение прямой регрессии для обработки кривых дифференцированного потенциометрического титрования бинарной смеси гетероветных ионов по реакциям осаждения // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58. – № 4. – С. 342–346.

10. Sardans J., Montes F., Penuelas J. Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry to Determine As, Cd, Cr, Cu, Hg, and Pb in Soils and Sediments: a Review and Perspectives // Soil and Sediment Contamination. – 2011. – № 20. – P. 447–491.
11. Jen-Fon J., Chih-Shih Ch. Determination of metal ions as EDTA complexes by reversed-phase ion-pair liquid chromatography // Analytica Chimica Acta. – 1992. – V. 270. – № 8. – P. 55–61.
12. Flow injection determination of copper in concentrated electrolytes with potentiometric detection / V. Krawczynski, T. Krawczyk, M. Trojanowicz, A. Hulanicki // Anal. Chem. – 1988. – V. 33. – № 1. – P. 69–73.
13. Чеботарев В.К. Прогнозирование в титриметрических методах анализа с использованием реакций комплексообразования и осаждения: монография. – Барнаул: АГУ, 1999. – 144 с.
14. Бердник И.В., Бердник В.В. Метод определения точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 34. – № 6. – С. 91–97.
15. Кропотов В.А. Аппроксимация кривых комплексонометрического и седиметрического титрования логарифмическими зависимостями // Журнал аналитической химии. – 1998. – Т. 53. – № 6. – С. 566–570.
16. Калашников Д.В., Вершинин В.И. Компьютерное моделирование комплексонометрического титрования смесей металлов // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56. – № 1. – С. 12–17.
17. Шумар С.В. Потенциометрическое определение серебра с использованием математической модели процесса // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 116–119.
18. Марьянов Б.М., Шумар С.В., Зарубин А.Г. Определение основного состава полупроводникового теллурида кадмия потенциометрическим титрованием диэтилдитиокарбаматом натрия // Аналитика и контроль. – 2002. – Т. 6. – № 3. – С. 281–284.
19. Анализ проводникового сплава Pd–Ag–Cu методом потенциометрического титрования / С.В. Шумар, Б.М. Марьянов, В.В. Смирнова, А.Г. Зарубин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – Т. 71. – № 6. – С. 17–20.
20. Марьянов Б.М. Метод линеаризации в инструментальной титриметрии. – Томск: Изд-во. Том. ун-та, 2001. – 158 с.
21. ГОСТ 1652–77. Сплавы медно-цинковые. Методы анализа. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 11 с.
22. Flaschka H. EDTA titrations: an introduction to theory and practice. – NY; London: Pergamon Press, 1964. – 138 p.
23. Згнетов А.В., Вершинин В.И. Компьютерное моделирование комплексонометрического титрования органических веществ // Вестник Омского университета. – 2006. – № 3. – С. 42–44.
24. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 6-е изд., переработ. и доп. – М.: Альянс, 2013. – 448 с.
25. Pribil R. Analytical applications of EDTA and related compounds. – Oxford: Pergamon Press, 1972. – 368 p.

Поступила 24.04.2015 г.

UDC 543.554.4

COMPLEXOMETRIC DIFFERENTIAL DETERMINATION OF COPPER (II) AND ZINC (II) USING MATHEMATICAL MODEL OF THE TITRATION PROCESS

Svetlana V. Shumar,

National Research Tomsk State University, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: shumarsvetlana@yandex.ru

Mikhail A. Gavrilenko,

National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: dce@tpu.ru

Elena A. Kuzminskaya,

National Research Tomsk State University, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: elanky@mail.ru

Relevance of the research is caused by the necessity to improve the method of potentiometric analysis of multicomponent mixtures. **The main aim of the study** consists in development of the method for complexometric-differentiated determination of copper (II) and zinc ions (II) from a single solution by potentiometric titration with computer processing of the titration method results by fragmentary linearization.

The methods used in the study: titration with visual indication of the equivalence point, potentiometry, computer processing the results of the titration method fragmented linearization. For separate determination of metals, which give the close strength complexonates, the authors have proposed the method of potentiometric titration with variation of the medium acidity at titration. The data of potentiometric titration were processed by linearization. The method is based on construction of mathematical model of the logarithmic titration curve, which is converted by the change of variables into linear regression response.

The result. The authors studied the conditions of the differentiated complexometric titration of copper (II) and zinc (II) ions using Pb-selective electrode (ISE-Pb) as the indicator one. Potentiometric determination of the mixture of copper (II) and zinc (II) ions, which give the close strength complexonates, was carried out by varying the medium acidity at titration. In more acidic medium (acetate buffer) the authors defined copper ions and in alkaline medium (ammonium buffer) they fixed the second titration discontinuity corresponding to the total content of copper and zinc ions. The proposed method for the separate determination of copper (II) and zinc (II) ions under their mixture was tested on the titration data of the model binary mixtures and on real object.

Conclusions. The authors proposed the simple method of the differentiated potentiometric determination of Cu (II) and Zn (II) ions at joint presence using ISE-Pb as the indicator electrode. The value of the relative standard deviation of the examined ions in the model binary mixtures is within the range from 0,006 to 0,2 at content of each component of the mixture from 1 to 25 mg in 50 ml of the exa-

mined solution. The advantage of the method proposed is in simultaneous determination of one aliquot part of the solution of two components of the mixture without their preliminary separation by the titration data. The results of latten Ls-59-1 potentiometric analysis for the content of basic components by the proposed methods did not show statistically significant differences with the data obtained according to the standard techniques. The application of linearization for processing the curves of potentiometric titration increases selectivity of titrimetric determinations by varying the medium acidity at titration. This extends the possibilities of potentiometric determination of multi-component systems.

Key words:

Potentiometric titration, zinc determination, copper determination, computer processing of titration data, linearization method.

REFERENCES

- Shvartsenbakh G., Flashka G. *Kompleksonometricheskoe titrovaniye* [Complexometric titration]. Moscow, Khimiya Publ., 1970. 360 p.
- Iurist I.M., Talmud M.M. *Selektivnoye kompleksometricheskoe titrovaniye* [Selective complexometric titrations]. Moscow, Nauka Publ., 1993. 232 p.
- Terentev R.A., Chebotarev V.K., Ilina E.G. Nekotorye aspekty reaktsionnoy sposobnosti dinatriyevoy soli etilendiamintetraakusnoy kisloty (EDTA) [Some aspects of reactivity of the disodium salt of ethylenediamine tetra acetic acid (EDTA)]. *Izvestiya Altayskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2011, no. 3-1 (71), pp. 143–147.
- Neudachina L.K., Petrova Yu.S., Rakov D.A. Selektivnoye potentsiometricheskoe opredeleniye serebra v olovyannykh i olovyannosvintsovykh priyipoyakh s indikatornym modifitsirovannym ugolno-pastovym elektrodom [Selective potentiometric determination of silver in the tin and tin-lead solder indicator modified carbon-paste electrode]. *Analitika i kontrol*, 2014, vol. 18, no. 3, pp. 316–327.
- Mokhammadzadekh Kakhki R. Primeneniye nanochastits v ionoselektivnykh elektrodakh dlya potentsiometricheskikh opredeleniy [Applications of nanoparticles in ion-selective electrodes for potentiometric determination]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2013, vol. 49, no. 5, pp. 515–524.
- Vlasov Yu.G., Ermolenko Yu.E., Legin A.V., Rudnitskaya A.M., Kolodnikov V.V. Chemical Sensors and Their Systems. *Journal of Analytical Chemistry*, 2010, vol. 65, no. 9, pp. 880–898.
- Bogdan V.I., Rebezov M.B. Sovershenstvovanie potentsiometricheskogo metoda opredeleniya toksichnykh elementov na primere opredeleniya svintsya, kadmiya i medi [Perfection of potentiometric method for determining certain toxic elements by the example of lead, cadmium and copper]. *Vestnik Yuzhno-Uralskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Pishchevye i bioteshnologii*, 2014, vol. 2, no. 3, pp. 53–60.
- Vasilev V.G., Fomina L.V., Benznosyuk S.A. Vozmozhnosti potentsiometricheskogo opredeleniya ionov medi i tsinka pri sovместnom prisutstvii [Possibilities of potentiometric determination of copper and zinc ions with joint presence]. *Angarskaya gosudarstvennaya tekhnicheskaya akademiya*, 2011, vol. 1, no. 1, pp. 11–15.
- Mareanov B.M., Zarubin A.G., Shumar S.V. Primeneniye pryamoy regressii dlya obrabotki krivyykh potentsiometricheskogo titrovaniya binarnoy smesi geterovalentnykh ionov po reaktsiyam osazhdeniya [Use of Linear Regression for Processing the Curves of Differential Potentiometric Titration of a Binary Mixture of Heterovalent Ions Using Precipitation Reactions]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2003, vol. 58, no. 4, pp. 300–304.
- Sardans J., Montes F., Penuelas J. Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry to Determine As, Cd, Cr, Cu, Hg, and Pb in Soils and Sediments: A Review and Perspectives. *Soil and Sediment Contamination*, 2011, no. 20, pp. 447–491.
- Jen-Fon J., Chih-Shih Ch. Determination of metalions as EDTA complexes by reversed-phase ion-pair liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 1992, vol. 270, no. 8, pp. 55–61.
- Krawczynski V., Krawczyk T., Trojanowicz M., Hulanicki A. Flow injection determination of copper in concentrated electrolytes with potentiometric detection. *Anal. Chem.*, 1988, vol. 33, no. 1, pp. 69–73.
- Chebotarev V.K. *Prognozirovaniye v titrimetricheskikh metodakh analiza s ispolzovaniem reaktsii kompleksobrazovaniya i osazhdeniya* [Prediction in titration analysis using precipitation and complexation reactions]. Barnaul, Alt. University Publ., 1999. 144 p.
- Berdnik I.V., Berdnik V.V. Metod opredeleniya tochki ekvivalentnosti po rezul'tatam potentsiometricheskikh izmereniy [Method of determining the equivalence point by the results of potentiometric measurements]. *Butlerovskie soobshcheniya*, 2013, vol. 34, no. 6, pp. 91–97.
- Kropotov V.A. Approksimatsiya krivyykh kompleksometricheskogo i sedimenticheskogo titrovaniya logarifmicheskimi zavisimostyami [Approximation curves complexometric and precipitation titration by logarithmic dependence]. *Journal of Analytical Chemistry*, 1998, vol. 53, no. 6, pp. 566–570.
- Kalashnikov D.V., Vershinin V.I. Computer Simulation of the Chelatometric Titration of Metal Mixtures. *Journal of Analytical Chemistry*, 2001, vol. 56, no. 1, pp. 8–12.
- Shumar S.V. Potentsiometricheskoe opredeleniye serebra s ispolzovaniem matematicheskoy modeli protsesa [Potentiometric determination of silver using a mathematical model of the process]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 320, no. 3, pp. 116–119.
- Maryanov B.M., Shumar S.V., Zarubin A.G. Opredeleniye osnovnogo sostava poluprovodnikovogo tellurida kadmiya potentsiometricheskim titrovaniem dietilditiokarbamatom natriya [Use of sodium diethyldithiocarbamate as the potentiometric titrant while analyzing transistorized cadmium telluride on basic components content]. *Analitika i kontrol*, 2002, vol. 6, no. 3, pp. 281–284.
- Shumar S.V., Maryanov B.M., Smirnova V.V., Zarubin A.G. Analiz poluprovodnikovogo splava Pd-Ag-Cu metodom potentsiometricheskogo titrovaniya [Analysis of Pd-Ag-Cu conducting alloy by potentiometric titration method]. *Factory laboratory. Diagnosis of materials*, 2005, vol. 71, no. 6, pp. 17–20.
- Maryanov B.M. *Metod linearizatsii v instrumentalnoi titrimetrii* [The linearization method in instrumental titrimetry]. Tomsk, Tomsk University Publ., 2001. 156 p.
- GOST 1652–77. *Splavy medno-tsinkovye. Metody analiza* [Russian State Standard 1652–77. Copper-zinc alloys. Methods for determination of copper]. Moscow, Russian State Standard Publ., 1992. 11 p.
- Flaschka H. EDTA titrations: an introduction to theory and practice. NY; London, Pergamon Press, 1964. 138 p.
- Zgnetov A.V., Vershinin V.I. Kompyuternoe modelirovaniye kompleksometricheskogo titrovaniya organicheskikh veshchestv [Computer simulation of complexometric titration of organic substances]. *Vestnik Omskogo universiteta*, 2006, no. 3, pp. 42–44.
- Lurye Yu.Yu. *Spravochnik po analiticheskoy khimii* [Handbook of Analytical Chemistry]. Moscow, Alyans Publ., 2013. 448 p.
- Pribil R. *Analytical applications of EDTA and related compounds*. Oxford, Pergamon Press, 1972. 368 p.

Received: 24 April 2015.