

На правах рукописи

Терентьев

Терентьев Роман Александрович

**КРИТЕРИИ АПРИОРНОЙ ОЦЕНКИ РЕАЛИЗАЦИИ ТИТРОВАНИЙ
НА ОСНОВЕ СТЕПЕНЕЙ ПРОТЕКАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ
РЕАКЦИЙ**

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2015

Работа выполнена на кафедре аналитической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Алтайский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Чеботарев Виктор Константинович

Официальные оппоненты: Юсупов Рафаил Акмалович,
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», кафедра аналитической химии, сертификации и менеджмента качества, профессор

Шумар Светлана Викторовна,
кандидат химических наук, доцент, ФГАОУ
ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», кафедра аналитической химии, доцент

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Защита диссертации состоится «26» марта 2015 г. в 14 ч 30 мин на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корпус 2

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/911/worklist>

Автореферат разослан « 21 » января 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Т.М. Гиндуллина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Титриметрические методы анализа до настоящего времени не потеряли актуальности. Они широко применяются в анализе природных, технических и биологических объектов [1-5]. Простота приборного оформления, точность, экспрессность и доступность – традиционные достоинства визуального титрования и его инструментальных вариантов позволяют применять и в настоящее время в лабораториях как универсальный, простой, селективный и точный метод анализа. Этот метод по-прежнему востребован в исследованиях равновесий, экспериментального определения состава соединений, стандартных или формальных окислительно-восстановительных потенциалов и других термодинамических величин [6].

Современные виды инструментального титрования улучшают метрологические и экономические характеристики существующих методик. При этом теоретические основы титриметрических методов анализа недостаточно полно охватывают способы теоретического обоснования условий титрования и реализуемости методик, поэтому на практике вероятно неоптимальное использование возможностей данного вида анализа. Экспериментальный поиск реагентов и разработка методик с необходимой избирательностью, чувствительностью, точностью и правильностью определений – трудоемкий и длительный процесс, который можно улучшить, сочетая предлагаемый в работе подход, заключающийся в численном моделировании методик и последующем подтверждении их на практике. Применение расчетных и программных способов обоснования титриметрических методик позволяет предсказать параметры разрабатываемых способов и смоделировать эксперимент, улучшая тем самым экономические и метрологические характеристики метода. Поэтому создание простых и надежных способов прогнозирования возможности осуществления титриметрических методик – **актуальная задача**.

Общий план диссертации включает в себя выбор наиболее удобного и универсального критерия прогнозирования аналитических возможностей титриметрических методик, определение его предельных значений, применение данного критерия для прогнозирования отдельных характеристик методик, разработку способа определения констант растворимости малорастворимых соединений, создание способов инструментального комплексонометрического определения висмута(III), меди(II), свинца(II) и цинка(II) с улучшенными метрологическими характеристиками, применение разработанных методик для анализа реальных объектов.

Цель работы: Разработать и теоретически обосновать подход к определению возможности осуществления титрований индивидуальных веществ и их смесей для равновесий нейтрализации, осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучить критерии возможности осуществления титрования индивидуальных ионов и их смесей дифференцированно и выявить наиболее простой и универсальный из них.

2. Разработать и теоретически обосновать количественные критерии возможности титриметрического определения индивидуальных веществ и их смесей для различных типов равновесий.

3. Подтвердить на практике применимость разработанных критериев для определения возможности осуществления титриметрических определений и их условий.

4. На основании количественных критериев предложить условия анализа модельных смесей и реальных объектов.

Научная новизна. Впервые применен универсальный для реакций нейтрализации, осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления способ обоснования возможности проведения титрования, заключающийся в использовании степеней протекания реакций в точках перегиба кривых титрования как количественных критериев возможности определения индивидуальных веществ и их смесей покомпонентно.

Впервые использованы степени протекания реакций в качестве количественного критерия возможности титрования по типу окисления-восстановления.

Для титрований с использованием равновесий комплексообразования и окисления-восстановления получены математические выражения для расчета степеней протекания реакции в точках перегиба кривых титрования как количественного критерия возможности осуществления определения.

Предложены и научно обоснованы способы предварительного расчета параметров титриметрических методик: диапазона допустимых значений рН, минимальных определяемых концентраций, мешающего влияния, допустимой степени разбавления и градиента титрования.

Впервые теоретически обосновано и подтверждено экспериментально использование индикаторного электрода из металлического висмута для потенциометрического титрования комплексонами.

Научная ценность. Предложенный способ априорной оценки реализации титрований позволяет разрабатывать титриметрические методики на основе предварительных оценочных расчетов. Применение указанного способа позволяет значительно сократить время экспериментальной проверки условий титрования за счет необходимости исследования в основном только граничных условий определения. Способ обладает резервом для расширения возможностей за счет охвата различных градиентов титрования.

Практическая значимость. На основе предложенного подхода разработаны методики, применимые в анализе объектов.

Разработаны функциональные блоки зарегистрированных ПР ЭВМ для прогнозирования титриметрических методик и внедрена в процесс обучения студентов, магистрантов и аспирантов на кафедре аналитической химии АлтГУ.

Разработан способ, позволяющий определять константы растворимости малорастворимых соединений, отличающийся экспрессностью и достаточной точностью и основанный на достижении предельных степеней протекания реакций в точках перегиба кривых титрования регулированием градиента титрования (патент РФ №2395078).

Сконструирован электрод из висмута для потенциометрического титрования катионов металлов ЭДТА.

Разработаны условия потенциометрического титрования висмута(III), меди(II), свинца(II) и цинка(II) (патенты РФ № 2477468, №2505809, №2505810, № 2508539) с индикаторным электродом из висмута.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. выражения для нахождения степеней протекания реакции в точках перегиба кривых комплексонометрического и окислительно-восстановительного титрования индивидуальных определяемых веществ и их двухкомпонентных смесей;

2. количественные значения предельных степеней протекания реакции в точках перегиба кривых титрования, характеризующие возможности титриметрического определения индивидуальных ионов и их смесей для различных типов равновесий;

3. способ определения констант растворимости малорастворимых соединений, основанный на достижении предельных степеней протекания реакций в точках перегиба кривых титрования регулированием градиента титрования; условия потенциометрического титрования ЭДТА висмута(III), меди(II), свинца(II) и цинка(II) с индикаторным электродом из металлического висмута в модельных смесях и реальных объектах.

Личный вклад автора

1. Построены модели для нахождения критериальных значений СП, и с их помощью получены значения $СП_{пред}$ и $СП'_{пред}$ реакций различных типов.

2. Разработаны компьютерные алгоритмы априорной оценки возможности титрования индивидуальных веществ и их смесей, произведены оценочные расчеты реакционной способности диэтилдитиокарбамата натрия $(C_2H_5)_2NCSSNa$ и динатриевого ЭДТА $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2$.

3. Определена константа растворимости хлорида серебра потенциометрическим способом с регулированием градиента титрования.

4. Изготовлены действующие образцы висмутовых электродов.

5. Проанализировано содержание висмута(III), меди(II) и цинка(II) в сплавах и фармакопейных препаратах.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы представлены на международных, всероссийских форумах, симпозиумах и конференциях: XXXIV Научной конференции студентов, магистрантов, аспирантов и учащихся лицейных классов (Барнаул, 2007); IX, X городской конференции: «Молодежь-Барнаулу» (Барнаул, 2008, 2009); VIII Международная научная конференция «Интеллектуальный потенциал ученых России» (Барнаул, 2008); XVIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и

экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2008); IX, XI, XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2008, 2010, 2011); V, VI, VII Международная конференция студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2008, 2009, 2010); II международного форума «Аналитика и аналитики» (Воронеж, 2008); VIII научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Томск, 2008); VI Международная научно-практическая конференция «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде» (Семей, 2010); всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения» (Новокузнецк, 2010); I всероссийской научно-практической конференции «Современные техники и технологии: проблемы, состояние и перспективы» (Рубцовск, 2011); IV всероссийской научно-практической конференция студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности» (Бийск, 2011); Международной конференции «Развитие нанотехнологий: задачи международных и региональных научно-образовательных и научно-производственных центров» (Барнаул, 2012).

Публикации

Основное содержание диссертации опубликовано в 30 научных работах, в том числе в 6 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, 12 материалах всероссийских, международных конференций и симпозиумах, 5 патентах РФ, 5 свидетельствах о регистрации ПР ЭВМ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, списка цитируемой литературы, включающего 195 источников. Работа изложена на 159 страницах машинописного текста, содержит 23 рисунка, 27 таблиц, 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В первой главе представлены существующие способы априорной оценки реализации титриметрических определений.

В результате развития теоретических основ аналитической химии ученые стали целенаправленно использовать первые элементы априорной оценки возможности реализации химических и физико-химических титрований: теоретические кривые титрования и константы равновесия. В данной области работали П.С. Роллер, Н.А. Тананаев, Т.А. Худякова, А.П. Арбатский, В.К. Чеботарев, позднее М.Н. Булатов, а также А.П. Крешков, В.П. Толстиков, К.И. Естратова и др.

Теоретические кривые титрования сами по себе не дают возможности определить любой параметр методики и оптимальные условия титрования. Детальные и точные расчеты такого критерия весьма трудоёмки, а зачастую неосуществимы по причине недостатка данных о состоянии рассматриваемых

систем. Такие величины, как величина скачка, величина константы равновесия реакции, разность стандартных потенциалов для окислительно-восстановительного титрования, отношение констант реакции для многокомпонентных смесей и др. не могут служить приемлемыми критериями, так как не имеют достаточно точно соотнесенных с возможностью проведения определения численных значений. Поэтому немало исследований в сфере априорной оценки реализаций титрований посвящено выявлению точных критериев возможности осуществления титрований и выявлению их характеристических значений.

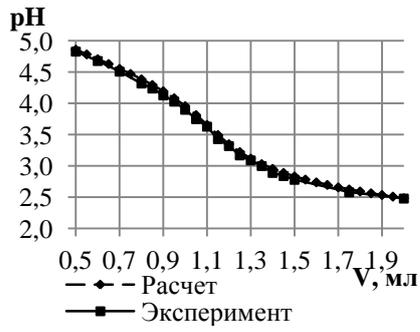
Степени протекания реакций в точках эквивалентности представляются наиболее универсальным и достаточно простым в вычислении критерием. Степень протекания реакции в точке эквивалентности (СП) – это величина, равная доле вещества, прореагировавшего к моменту достижения точки эквивалентности на кривой титрования. С ее помощью можно оценить не только возможность титрования, но и рассчитать пределы определения и минимальные концентрации титрантов, рассчитать соответствующие этим концентрациям граничные и оптимальные условия титрования. Расчеты данного критерия относительно просты и экспрессны. Массивы результатов можно объединять в наглядные и простые в использовании таблицы.

Во второй главе описывается модель для выявления количественных значений степеней протекания реакций, характеризующих возможность титрований.

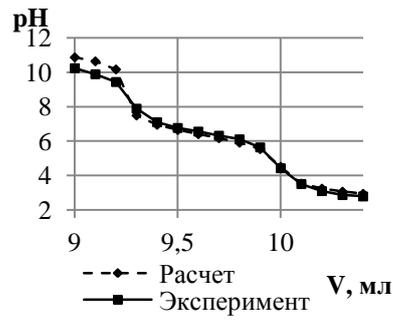
Основным критерием возможности осуществления титриметрического определения является наличие на кривой титрования достоверно фиксируемой точки перегиба ($df(V)^2/dV^2=0$) функции измеряемой величины от объема прибавленного титранта, так называемого скачка титрования. Именно скачок на кривой и является аналитическим сигналом.

Исходя из этой предпосылки, предложен методологический подход к определению возможности проведения титрования, заключающийся в построении серий теоретических кривых титрования с различными параметрами и последующим поиском кривых с минимальными фиксируемыми скачками. Для построения кривых необходимо использовать градиент титрования 1% для обеспечения отклонений измерения эквивалентных объемов не более 1%.

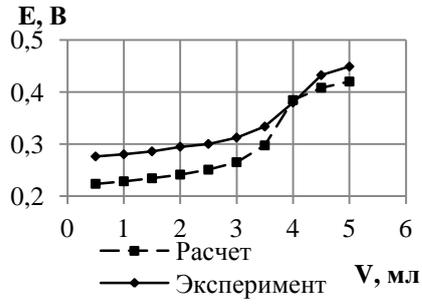
Для кривых титрования применен способ расчета по точному уравнению с применением уравнений электронейтральности и материального баланса. Уравнения состояния титрационной системы представляют собой неявную функцию от прилитого объема титранта V_T и концентрации одного из компонентов системы c_x и в общем случае не имеют аналитических решений, поэтому применены численные методы нахождения их приближенных решений с заданной точностью. На рисунке 1 проиллюстрирована применимость выбранного способа для расчета кривых титрования различных типов. Кривые комплексонометрического титрования д)-з) не всегда соответствуют расчетам, что можно объяснить недостаточным уровнем исследования механизма работы висмутового электрода. Отклонения на конечном участке кривой к) можно объяснить необратимостью системы $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$.



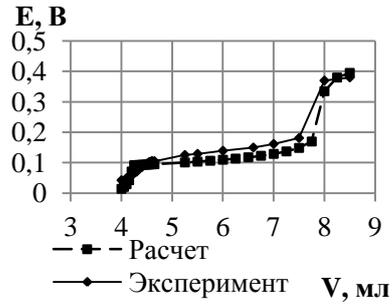
а)



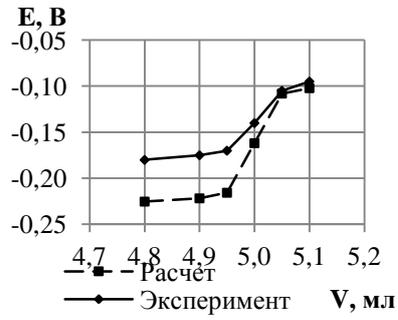
б)



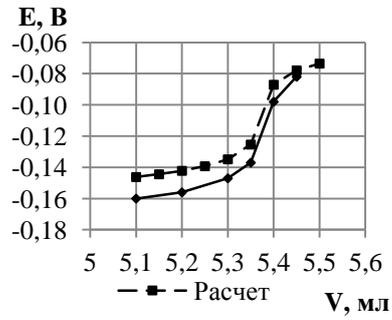
в)



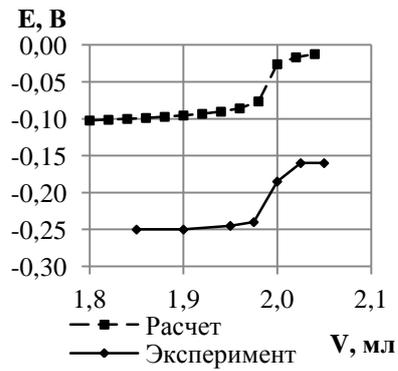
г)



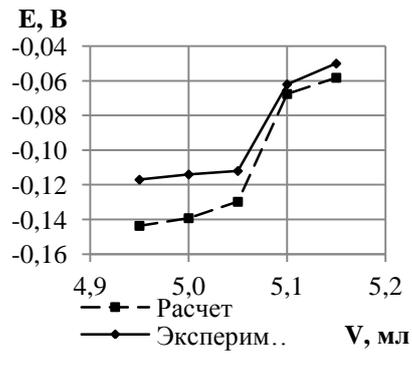
д)



е)



ж)



з)

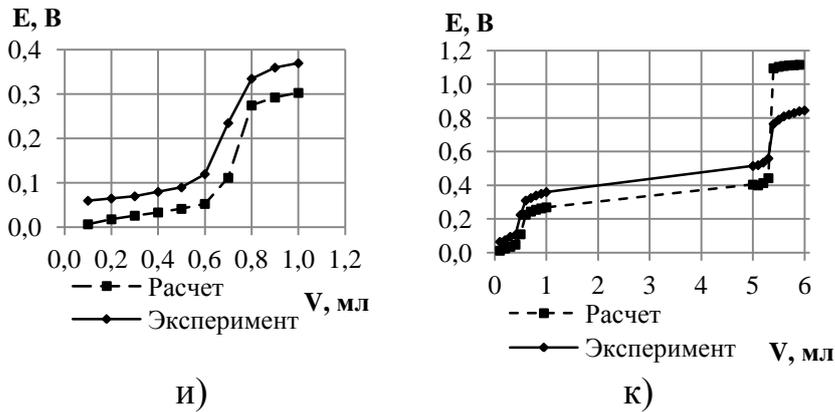


Рисунок 1 – Расчетные и экспериментальные кривые титрования различных типов: а) 10,00 мл 0,01125 моль/л ацетата натрия 0,1000 моль/л хлороводородной кислотой; б) 10,00 мл смеси 0,0925 моль/л гидроксида натрия и 0,075 моль/л карбоната натрия 0,1000 моль/л хлороводородной кислотой; в) 4,00 мл 0,1000 моль/л иодата калия KIO_3 0,1084 моль/л нитратом серебра $AgNO_3$; г) 8,00 мл смеси 0,1000 моль/л бромиды калия KBr и 0,1000 моль/л хлорида калия KCl 0,1084 моль/л нитратом серебра $AgNO_3$; д) 5,00 мл 0,005000 моль/л V^{3+} ЭДТА, pH 3; е) 5,00 мл 0,05075 моль/л Zn^{2+} ЭДТА, pH 5; ж) 1,8 мл 0,05528 моль/л Pb^{2+} ЭДТА, pH 4; з) 5,00 мл 0,05180 моль/л Cu^{2+} ЭДТА, pH 4; и) 1,00 мл 0,2030 моль/л олова(II) хлорида $Sn(Cl)_2$ 0,007180 моль/л раствором железа(III) хлорида $FeCl_3$ в 1:1 HCl на индикаторном электроде из платины при 60 °С; к) 10,00 мл 0,007180 моль/л раствора железа(II) хлорида $FeCl_2$ и 0,1 мл 0,2030 моль/л олова(II) хлорида $Sn(Cl)_2$ 0,05000 моль/л экв. бихроматом калия в 1:1 HCl на индикаторном электроде из платины при 60 °С.

Считается, что для достижения точности измерения потенциалов в каждой точке менее 10 мВ по причине медленного установления химических равновесий необходимо неприемлемо долгое для титриметрии время ожидания установления сигнала [7]. Поэтому для гарантированного достижения разрешения двух точек на кривой титрования с погрешностью ± 10 мВ визуальными и инструментальными методами с обычным приборным оформлением требуется различие между ординатами соседних точек на дифференциальной кривой титрования 20 мВ или соответствующая этой величине $\Delta r_{сх}$, и это значение использовано в качестве критерия минимального фиксируемого скачка.

На основании представлений о химическом равновесии для всех моделируемых кривых рассчитаны степени протекания реакций в точках перегиба, которые аналитик рассматривает как точки эквивалентности. Проанализирована взаимосвязь рассчитанных степеней протекания реакций, величин скачков на теоретических кривых титрования, констант равновесия реакций, стехиометрии реакции, концентраций компонентов титрационной системы и прочих факторов для выявления области значений СП, характеризующих возможность проведения конкретного типа реакций. Результатом применения предлагаемого подхода стали выражения для предельных значений степеней протекания реакций, характеризующих граничные условия титриметрических определений, а также выражения для расчета величин СП в точках

перегиба кривых титрования. Далее степени протекания реакции в точке перегиба кривой титрования индивидуального вещества либо в последней точке перегиба кривой титрования смеси веществ будут называться СП, в первой точке перегиба смеси веществ – СП’.

Адекватность способа расчета кривых титрования доказана сравнением экспериментальных и расчетных кривых титрования с применением различных типов равновесий.

Данная модель применена для определения границ допустимых условий титрования индивидуальных веществ и их двухкомпонентных смесей с использованием кислотно-основных, осадительных, комплексометрических и окислительно-восстановительных равновесий. Для применения модели выведены уравнения состояния всех типов равновесий, получены выражения для расчета СП и СП’ и установлены области их значений, при которых возможно осуществление титрований. Для расчетов разработано специальное программное обеспечение.

В качестве примера на рисунке 2 представлена серия теоретических кривых титрования слабых кислот с различными константами диссоциации сильным основанием.

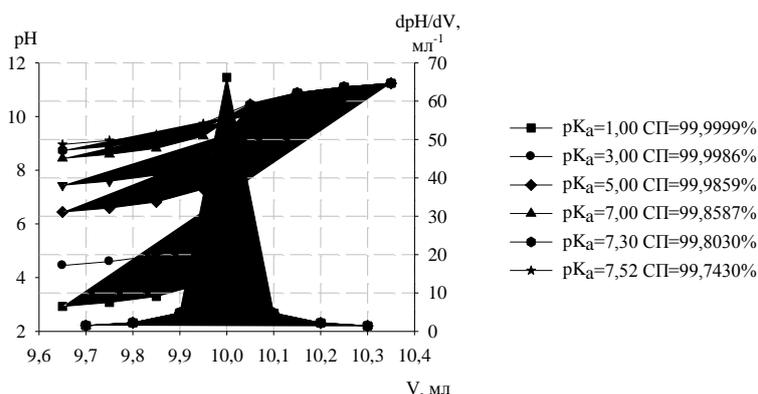


Рисунок 2 – Теоретические кривые титрования кислот различной силы сильным основанием. $c_T=0,1000$ моль/л, $c_{\text{осп}}=0,1000$ моль/л, $V_0=10,00$ мл.

На рисунке 2 отчетливо прослеживается одновременное уменьшение величин скачков на кривых титрования, степеней протекания реакции в точке перегиба кривой и константы диссоциации кислоты. Предельное значение разности pH между точками на дифференциальной кривой при выбранных условиях, согласно расчетам, достигается при значении показателя константы кислотности, равном 7,52. При этом степень протекания реакции составляет $СП_{\text{пред}}=99,74\%$, и это значение может быть принято в качестве предельного, при СП ниже $СП_{\text{пред}}$ титрование становится невозможным.

Таблица 1 – Значения $СП_{пред}$ и $СП'_{пред}$ для различных типов равновесий

Тип равновесия	$СП_{пред}$, %	$СП'_{пред}$, %
Кислотно-основное	99,74	99,74
Осаждение-растворение	$100,0062-0,2699m/n$ *	$99,5583-0,3581m/n$
Комплексообразование	99,74	99,74
Окисление-восстановление	$100,0323 - 0,3318/m$ **	$100,04858 - 0,3603/m$

*: m и n – стехиометрические коэффициенты осадка при определяемом ионе и ионе титранта.

** : m – число электронов, передаваемое в полуреакции первого определяемого компонента.

При рассмотрении всех типов равновесий учтены отклонения точки перегиба кривой титрования от точки эквивалентности и получен вывод о большей корреляции «СП – стехиометрия аналитической реакции» при рассмотрении точек перегиба кривых нежели точек эквивалентности.

Для априорной оценки реализации титрований аналитику требуется рассчитать степени протекания реакций в точках перегиба кривых титрования с помощью предложенных уравнений и сравнить их с полученными при помощи разработанной модели предельными значениями $СП_{пред}$ и $СП'_{пред}$. На основании результата сравнения делается вывод о возможности осуществления титрования.

В третьей главе представлено использование результатов, полученных во второй главе, для априорной оценки параметров титриметрических методик.

Рассмотрены задачи теоретического определения мешающего влияния, расчета допустимых условий анализа. Рассмотрено влияние градиента титрования и коэффициента разбавления на возможность реализации титрований. Представлен способ расчета точного объема титранта, прилитого на момент наступления первой точки перегиба кривой осадительного титрования двухкомпонентной смеси. Данная величина востребована в расчетах $СП'$ осадительного титрования.

На основе представлений о предельных степенях протекания реакций в точках перегиба кривых осадительного титрования разработан способ определения констант растворимости малорастворимых соединений. Способ включает следующие этапы:

1. Принимают концентрацию растворов реагента и иона металла $0,1000$ моль/л, $V_T=V_{опр}=10,00$ мл, коэффициент разбавления f принимают равным $2,0$. Условия титрования стандартные: $p=1$ атм; $t=(25\pm 0,1)^\circ\text{C}$.

2. В зависимости от величины скачка потенциала пробного титрования, симбатно уменьшают концентрации реагента и иона металла до концентрации, при которой скачок мал, но еще четко фиксируется.

3. Концентрацию реагента и иона металла оставляют постоянной, проводят последовательные определения с убывающим градиентом титрования $grad$ до

исчезновения скачка титрования, что соответствует предельной степени протекания реакции. Градиент титрования - количество в процентах определяемого вещества, прореагировавшего с добавленной порцией (объемом) титранта вблизи точки перегиба кривой титрования.

4. Проводят расчет константы равновесия по схеме:

а) рассчитывают градиент титрования: $\text{grad} = (nc_T V_T \times 100\%) / (mc_0 V_0)$, где V_T , V_0 – объемы приливаемого титранта и определяемого компонента, мл; c_T , c_0 – концентрации титранта и определяемого компонента, моль/л; m , n – стехиометрические коэффициенты.

б) рассчитывают коэффициент разбавления $f = \frac{V_T + V_0 + V_{H_2O}}{V_0}$, где V_T , V_0 – соответственно, объемы приливаемого титранта и определяемого компонента при исчезающе малом скачке, мл, V_{H_2O} – объем воды, добавленной в ячейку для достижения необходимого объема;

в) рассчитывают $СП_{\text{пред}}$ для данных f и grad по одному из уравнений [8]:

$$СП_{\text{пред}} = 100 - \text{grad} [100 - (92,096 + 10,130f - 3,426f^2)] \quad (f=1,1-1,5)$$

$$СП_{\text{пред}} = 100 - \text{grad} [100 - (100,0 + 0,629/f)] \quad (f=1,5-2,5)$$

$$СП_{\text{пред}} = 100 - \text{grad} [100 - (99,930 + 0,414/f)] \quad (f=2,5-11,0);$$

г) проводят расчет константы равновесия: $K_s = \frac{(100 - СП_{\text{пред}})c_0 V_0^{m+n}}{100(mV_0 + nV_T)}$.

Для хлорида серебра $AgCl$ определено $K_s = (1,8 \pm 0,2) \times 10^{-10}$. Рассчитанное значение K_{sAgCl} близко к справочным данным $1,78 \times 10^{-10}$ [9], подтверждая применимость способа для определения констант растворимости.

Применительно к комплексометрии высказано предположение о возможной применимости электродов из кобальта и висмута в качестве индикаторных. Так как наибольшими значениями констант устойчивости комплексонов металлов обладают кобальт(III) и висмут(III), то, в соответствии с уравнением Нернста, величины скачков потенциалов электродов вблизи точек перегиба кривых титрования также должны иметь максимальные значения. Предварительные эксперименты показали, что висмутовый электрод, в отличие от кобальтового, реагирует на изменение концентраций различных катионов при комплексометрическом титровании. Согласно расчетам, возможно прямое титрование ЭДТА ионов цинка(II), висмута(III), свинца(II), меди(II), так как их $СП > СП_{\text{пред}} = 99,74\%$. Разработаны способы комплексометрического определения цинка(II), висмута(III), свинца(II), меди(II) на висмутовом индикаторном электроде. Анализы известных проб показали применимость способа для представленных в таблице 2 условий.

Таблица 2 – Условия титрования катионов ЭДТА с индикаторным электродом из висмута.

Катион	Определено экспериментально		Рассчитано теоретически		Мешающее влияние
	Предел колич. определения, мкг/мл	Интервал рН	Предел колич. определения, мкг/мл	Интервал рН	
Bi(III)	16 (до 1%) 4(до 3%)	(ок-е эл-да) 1,9-4,2 (аз.-кис.б.)	2	0,66-3,31 (ос-е) (аз.-кис. буф.)	Fe(III), Ag(I), Pb(II) более 2:1, Ga(III) более 3:10, In(III) более 3:50, Hal ⁻
Cu(II)	32	4,1-9,0 (ац. буф.)	6×10^{-5}	3,70-9,19 (ос-е) (ац. буф.)	Fe(III), Ag(I), Zn(II), Pb(II), Sn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Ga(III), Cr(III), Al(III)
Zn(II)	14	4,1-9,0 (ац. буф.)	8,5	3,72-7,46 (ос-е) (ац. буф.)	Ag(I), Cu(II), Pb(II), Sn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Ga(III), Cr(III), Al(III)
Pb(II)	137	3,6-9,0 (ац. буф.)	0,008	2,86-8,70 (ос-е) (ац. буф.)	Ag(I), Cu(II), Pb(II), Sn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Cr(III), Bi(III), Al(III)

Таблица 2 позволяет сделать вывод о том, что разработанные способы потенциометрического комплексонометрического титрования гораздо менее требовательны к условиям проведения анализа и лучше раскрывает возможности реагента. Титрование с висмутовым электродом позволяет использовать ацетатный буферный раствор с практически любым значением рН либо титровать вовсе без введения буферной смеси (например, висмут), в то время как при визуальном титровании диапазон допустимых рН обычно составляет не более 1-2 единиц. Очень низкие теоретические пределы определения, как, например, для меди(II), не могут быть достигнуты на практике в силу существующих ограничений титриметрических методов.

Разработанные условия использованы для анализа медных сплавов на содержание меди. В качестве объектов анализа были выбраны стандартный образец алюминиевой бронзы №68В и стандартный образец бронзы №192-б Института стандартных образцов, г. Екатеринбург. Основные мешающие определению меди компоненты сплавов – Al, Fe, Mn, Ni. Эти элементы можно отделить в виде осадков гидроокисей повышением рН до 9. Перед титрованием растворы сплавов были нейтрализованы до рН \approx 7, а затем добавлением ацетата натрия достигалось значение рН 9. Пробоподготовка заключалась в растворении навесок сплавов в разбавленной 1:1 азотной кислоте при нагревании и выпаривании раствора до начала усиления голубой окраски, свиде-

тельствующей о выпаривании большей части избытка азотной кислоты. Полученный раствор доводили до метки в мерной колбе и титровали растворами ЭДТА различные аликвоты. Результаты определения содержания меди в исследованных образцах и сравнение с аттестованными значениями представлены в таблице 4. Для оценки достоверности полученных результатов рассчитаны отклонения полученных значений от аттестованных содержаний, стандартные отклонения и вариабельность.

Таблица 3 – Результаты определения содержания меди(II) в сплавах титрованием растворами ЭДТА ($P = 0,95$).

Сплав	$m_{\text{нав}}$, г	$x_{\text{Cu ист}}$, %	n	Найдено m_{Cu} , г	Найдено $x_{\text{Cu} \pm \varepsilon}$, %	S_r , %	$V_{\text{п}}$
Алюминиевая бронза №68В*	0,4150	85,85	3	$0,355 \pm 0,002$	$85,6 \pm 0,5$	0,3	$3,7 \times 10^{-3}$
Бронза №192-б*	1,5897	95,52	7	$1,53 \pm 0,01$	$96,2 \pm 0,9$	1	$2,6 \times 10^{-2}$
Электродный сплав №1**	1,1328	$72,4 \pm 0,9$	3	$0,82 \pm 0,01$	72 ± 1	0,9	$1,8 \times 10^{-2}$

$m_{\text{нав}}$ – масса навески, $x_{\text{Cu ист}}$ – известное содержание меди в сплаве, n – число определений, m_{Cu} – найденная масса меди в навеске, $x_{\text{Cu} \pm \varepsilon}$ – установленное содержание меди в сплаве, $V_{\text{п}}$ – вариабельность результатов.* Аттестованные образцы.** Контрольный опыт: $x_{\text{Cu ист}}$ установлено по ГОСТ 16883.2 – 71.

Анализ результатов по критериям стандартного отклонения и вариабельности показывает удовлетворительную сходимость результатов и позволяет сделать вывод о применимости предложенных способов титрования для определения содержания меди в сплавах.

С применением разработанных способов испытаны на содержание цинка и висмута фармакологические препараты, представленные в таблице 4 по предложенной и фармакопейной методикам.

Проведена серия контрольных определений выбранных металлов по рекомендованным Государственной Фармакопеей РФ (ГФ) методикам визуального титрования [10] и по предложенным потенциометрическим методикам с индикаторным электродом из висмута. В работе использован стандартный раствор ЭДТА с концентрацией 0,05000 моль/л и стандартизованный по цинку раствор ЭДТА с концентрацией 0,005071 моль/л. В качестве независимого метода использована атомно-абсорбционная спектрометрия в воздушно-ацетиленовом пламени.

Интервальная оценка по критериям вариабельности и стандартных отклонений показала преимущество потенциометрического метода над визуальным по ряду метрологических показателей: сходимости, правильности. Определения с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии дали близкие результаты.

Таблица 4 – Результаты анализа фармакопейных препаратов

Препарат	Заявл. содерж.	По методике ГФ			Потенциметрическим способом			Атомно-абсорбционным способом		
		Опред. содерж.	$\Delta_b, \%$	V_b	Опред. содерж.	$\Delta_n, \%$	V_n	Опред. содерж.	$\Delta_a, \%$	V_a
Викаир	0,350 г BiONO ₃ / табл.	0,351±0,007 г/табл.	0,3	$1,99 \times 10^{-2}$	0,352±0,001 г/табл.	0,6	$5,68 \times 10^{-3}$	-	-	-
Цинка сульфат, борная кислота	2,5 г ZnSO ₄ / 1000 мл	2,6±0,1 г/1000 мл	4,1	$4,76 \times 10^{-2}$	2,62±0,04 г/ 1000 мл	4,8	$1,41 \times 10^{-2}$	2,8±0,3 г/ 1000 мл	7,0	$5,57 \times 10^{-2}$
Присыпка «Детская»	10 г ZnO/ 100 г	13±2 г/100 г	32	0,176	12,9±0,1 г/ 100 г	29	$9,28 \times 10^{-3}$	12,3±0,5 г/ 100 г	23	$3,25 \times 10^{-2}$
Паста цинко-салициловая	0,237÷0,262 г ZnO/1 г	0,246±0,004 г/1 г	1,7	$1,63 \times 10^{-2}$	0,249±0,001 г/1 г	0,44	$5,22 \times 10^{-3}$	0,26±0,02 г/1 г	2,0	$4,08 \times 10^{-2}$

Δ_b – отклонение от заявленного содержания, полученное по рекомендованной ГФ методике, Δ_n – отклонение от заявленного содержания, полученное способом с потенциметрической индикацией, Δ_a – отклонение от заявленного содержания, полученное способом атомно-абсорбционной спектроскопии, V_b – вариабельность результатов визуального титрования, V_n – вариабельность результатов потенциметрического титрования, V_a – вариабельность результатов атомно-абсорбционной спектроскопии.

Выводы

Результаты диссертации можно резюмировать следующими выводами.

1. Установлено, что универсальным критерием возможности осуществления титрования индивидуальных веществ и дифференцированного титрования их смесей являются степени протекания реакции в точках перегиба кривых титрования (СП). Универсальность обусловлена их применимостью ко всем типам равновесия и независимостью предельных значений СПпред от состава системы.

2. На основании представлений о равновесии впервые получены уравнения расчета степеней протекания реакции в точках перегиба кривых комплексометрического и окислительно-восстановительного титрования индивидуальных веществ и их двухкомпонентных смесей, позволяющие описать возможность реализации титриметрических методик. Получены статистически достоверные выражения для предельных значений степеней протекания реакции в точках перегиба кривых титрования, являющиеся количественными критериями возможности осуществления определения.

3. Применение степеней протекания реакций в точках перегиба кривых титрования в качестве критерия априорной оценки позволило создать способы теоретического определения границ применимости и условий осуществления титриметрических методик и алгоритмы расчета на ЭВМ.

4. Предложенный подход априорной оценки реализации титрования позволил разработать способ определения констант растворимости малорастворимых соединений.

5. На основе разработанного подхода теоретически обоснованы и реализованы на практике способы потенциметрического определения с помощью ЭДТА ионов висмута(III), меди(II), свинца(II) и цинка(II) с индикаторным электродом из металлического висмута в широких диапазонах рН и концентраций. Оригинальные способы потенциметрического титрования ЭДТА солей висмута(III), меди(II) и цинка(II), обладающие улучшенными метрологическими характеристиками по сравнению с рекомендованными методиками, применены для анализа фармакопейных препаратов и сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марьянов Б.М. Определение основного состава полупроводникового теллурида кадмия потенциметрическим титрованием диэтилдитиокарбаматом натрия [Текст] / Б.М. Марьянов, С.В. Шумар, А.Г. Зарубин // Аналитика и контроль. – 2002. – Т. 6, №3. – С. 281–284.
2. Чуриков А.В. Раздельное определение борогидрида, бората, гидроксида и карбоната в борогидридном топливном элементе методами кислотно-основного и иодометрического потенциметрического титрования [Текст] / А.В. Чуриков, К.В. Запис, В.О. Сычева и др. // Заводская лаборатория. диагностика материалов. – 2011. – Т. 77, № 3. – С. 3-10.
3. Якшин В.В. Автоматическое потенциметрическое определение урана в присутствии органических растворителей [Текст] / В.В.Якшин, М.Н. Крохин // Радиохимия. – С.-Пб., 2013. – Т. 55, № 2. – С. 167–171.

4. Siggaard-Andersen O. Base excess or buffer base (strong ion difference) as measure of anon-respiratory acid-base disturbance [Текст] / O. Siggaard-Andersen, N. Fogh-Andersen // Acta Anaesthesiol Scand Supplementum. – 1995. – Vol. 39, Issue 106. – Pp. 123-128.
5. Maccà C. pH-stat techniques in titrimetric analysis. Part 3. The principles of pH-stat chelatometric titrations [Текст] / C. Maccà // Analytica Chimica Acta. – 2002. – Issue 456. – Pp. 313-323.
6. Gubarev Y.A. Determination of Stability of Molecular Complexes of Zinc(II) meso-Tetraphenylporphyrin with Heterocyclic N-Oxide and Pyridine by Different Methods [Текст] / Y.A. Gubarev, N.Sh. Lebedeva, S.N. Golubev and others // Macroheterocycles, 2013. – Vol. 6, Is. 1. – Pp. 106–110.
7. Лайтинен Г.А. Химический анализ ; пер. с англ. Под ред. Ю. А. Клячко [Текст] / Г.А. Лайтинен, В.Е. Харрис. – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1979. – 624 с.
8. Chebotarev V.K. Prognostication criterion of potential and practical use of analytical reagents in titrimetric analysis of individual substances [Текст] / V.K.Chebotarev, Y.K.Kraev, I.V.Voroncina and other // Talanta, 1998. – Vol. 47. – Pp. 1043–1051.
9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии [Текст] / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
10. Государственная фармакопея Российской Федерации. Двенадцатое издание. Часть 1. Общие методы анализа [Текст]. – М.: Медицина, 2007. – 685 с.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях

Статьи в рецензируемых журналах (из списка рекомендованных ВАК):

1. **Терентьев Р.А.** Критерии прогнозирования возможности титрования смесей неорганических анионов [Текст] / Р.А. Терентьев, В.К. Чеботарев, Е.Г. Ильина и др. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – Иваново, 2008. – Т. 51, Вып. 12. – С. 10–12.
2. Чеботарев В.К. Прогнозирование выбора индикаторных электродов в потенциометрических титрованиях [Текст] / В.К. Чеботарев, А.Е. Пасека, **Р.А. Терентьев** и др. // Известия Алтайского государственного университета. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2010. – Вып. 3-2(67). – С. 190–193.
3. **Терентьев Р.А.** О возможностях применения диэтилдитиокарбамата натрия в качестве потенциометрического реагента [Текст] / Р.А. Терентьев, В.К. Чеботарев, А.Е. Пасека и др. // Известия Алтайского Государственного Университета. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2011. — Вып. 3-2 (72). – С. 163–167.
4. **Терентьев Р.А.** Потенциометрическое определение токсичных металлов в медицинских препаратах. [Текст] / Р.А. Терентьев, В.К. Чеботарев, А.Е. Пасека // Известия Алтайского Государственного Университета. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2012. — Вып. 3-2 (75). – С. 142–145.
5. **Терентьев Р.А.** Аналитические возможности диэтилдитиокарбамата натрия в потенциометрическом титровании многокомпонентных смесей / Р.А. Терентьев, В.К. Чеботарев, Е.Г. Ильина и др. // Известия Алтайского госу-

дарственного университета Известия Алтайского государственного университета. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2012. – Вып. 3-1 (75) – С. 199–204.

6. **Терентьев Р.А.** Комплексонометрическое титрование с висмутовым электродом [Текст] / Р.А. Терентьев, В.К. Чеботарев, А.Е. Пасека и др. // Ползуновский Вестник. – 2013. – №1. – С. 183–185.

7. **Терентьев Р.А.** Определение токсичных металлов в фармакологических препаратах потенциометрическим титрованием [Текст] / Р.А. Терентьев, В.К. Чеботарев, А.Е. Пасека и др. // Ползуновский Вестник. – 2013. – №1. – С. 295–299.

Объекты интеллектуальной собственности

8. Пат. 2395078 Российская Федерация, МПК5 G 01 N 31/16 , G 01 N 27/26. Способ определения констант равновесия реакций малорастворимых солей градиентом титрования [Текст] / В.К. Чеботарев, А.Е. Пасека ; **Р.А. Терентьев** ; заявитель и патентообладатель Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Алтайский государственный университет". – № 2008148429/04; заявл. 08.12.2008 ; опубл. 20.07.2010, Бюл. № 20. – 10 с.

9. Программа для прогнозирования возможности титриметрического определения индивидуальных веществ с помощью различных реагентов «GnoseMono» [Текст]: Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / **Р.А. Терентьев**, В.К. Чеботарев, Е.Г. Ильина и др. ; заявитель : Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Алтайский государственный университет». –№ 2011615074; заявл. 17.03.2011; зарег. 29.06.2011.

10. Программа для прогнозирования возможности определения смесей веществ с помощью различных реагентов «GnoseDual» [Текст]: Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / **Р.А. Терентьев**, В.К. Чеботарев, Е.Г. Ильина и др. ; заявитель : Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Алтайский государственный университет». –№ 2011613578; заявл. 17.03.2011; зарег. 06.05.2011.

11. Программа для прогнозирования всех возможных определяемых последовательностей веществ с помощью одного реагента «GnoseSeq» [Текст]: Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / **Р.А. Терентьев**, В.К. Чеботарев, Е.Г. Ильина и др. ; заявитель : Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Алтайский государственный университет». –№ 2011613576; заявл. 17.03.2011; зарег. 06.05.2011.

12. Программа для редактирования базы знаний программ семейства «Gnose» «GKVEdit» [Текст]: Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / **Р.А. Терентьев**, В.К. Чеботарев, Е.Г. Ильина и др. ; заявитель : Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Алтайский государственный университет». –№ 2011613577; заявл. 17.03.2011; зарег. 06.05.2011

13. Программа для расчета критериев титриметрического анализа «Gnose» [Текст]: Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

/ **Р.А. Терентьев**, В.К. Чеботарев ; заявитель : Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Алтайский государственный университет». – № 2012618928; заявл. 07.08.2012; зарег. 03.10.2012.

14. Пат. 2477468 Российская Федерация, МПК5 G 01 N 31/16 , G 01 N 27/06. Способ определения висмута [Текст] / В.К. Чеботарев, **Р.А. Терентьев**, А.Е. Пасека ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Алтайский государственный университет". – № 2011133092/15; заявл. 05.08.11 ; опубл. 10.03.13, Бюл. № 7. – 6 с. : ил.

15. Пат. 2505809 Российская Федерация, МПК5 G 01 N 31/16 , G 01 N 27/06. Способ определения свинца [Текст] / В.К. Чеботарев, **Р.А. Терентьев**, А.Е. Пасека ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Алтайский государственный университет". – № 2012133979/15; заявл. 07.08.11 ; опубл. 27.01.14, Бюл. № 3. – 6 с. : ил.

16. Пат. 2505810 Российская Федерация, МПК5 G 01 N 31/16 , G 01 N 27/06. Способ определения меди [Текст] / В.К. Чеботарев, **Р.А. Терентьев**, А.Е. Пасека ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Алтайский государственный университет". – № 2012133978/15; заявл. 07.08.11 ; опубл. 27.01.14, Бюл. № 3. – 6 с. : ил.

17. Пат. 2508539 Российская Федерация, МПК5 G 01 N 31/16 , G 01 N 27/06. Способ определения цинка [Текст] / В.К. Чеботарев, **Р.А. Терентьев**, А.Е. Пасека ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Алтайский государственный университет". – № 2012133980/15; заявл. 07.08.11 ; опубл. 27.02.14, Бюл. № 6. – 6 с. : ил.

Статьи в материалах и сборниках трудов международных и всероссийских конференций

18. **Терентьев Р.А.** Реакционная способность динатриевой соли N,N,N',N'-этилендиаминтетрауксусной кислоты [Текст] / Р.А.Терентьев, В.К. Чеботарев, Е.Г. Ильина и др. // XI Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», 12-14 мая. – Томск, 2010. – С. 388–390.