

УДК 543.554.4

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА

С.В. Шумар

Томский государственный университет

E-mail: shumar.svetlana@yandex.ru

Предложена методика количественного определения ионов серебра методом потенциометрического осадительного титрования с компьютерной обработкой кривых титрования по способу фрагментарной линеаризации. Использование математической модели процесса и последующей обработки экспериментальных данных позволило на три порядка снизить нижнюю границу диапазона определения ионов серебра, определить произведение растворимости осадка и точку эквивалентности с высокой точностью. По разработанной методике проведён анализ лекарственных средств «Аргосульфан» и «Протаргол».

### Ключевые слова:

Потенциометрическое титрование, определение серебра, компьютерная обработка данных титрования, метод линеаризации.

### Key words:

Potentiometric titration, silver determination, computer processing of titration data, linearization method.

Одним из методов анализа, который отличается универсальностью, высокой точностью и простой аппаратурного оформления является титриметрический метод анализа с инструментальной индикацией. Широкое распространение данного метода анализа ограничено его относительно невысокой чувствительностью (нижняя граница определяемых концентраций находится на уровне  $1 \cdot 10^{-3}$  М). Возможность титрования растворов с более низкой концентрацией, а также в условиях значительной растворимости или диссоциации продукта реакции резко ограничена, так как кривая титрования имеет вырожденный характер, перегиб на кривой титрования выражен нечётко либо отсутствует. Компьютеризация титриметрического анализа, применение математических и статистических методов для описания химических процессов позволяет значительно увеличить объём информации о материале исследуемой системы, прогнозировать её поведение в различных условиях.

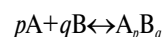
Количественное определение серебра в аналитических лабораториях проводят различными химическими, физическими и физико-химическими методами [1]. Лидирующее место по количеству публикаций за последние годы занимают физические методы анализа, многие из которых требуют наличие дорогостоящей аппаратуры, реактивов, введением дополнительной стадии пробоподготовки анализируемой пробы.

Наиболее экономически выгодным методом является потенциометрическое титрование с математической обработкой результатов. При обработке кривых потенциометрического титрования традиционными графическими или расчётно-графическими методами суммарная погрешность, характеризующая точность результатов анализа, достигается в лучшем случае 1...2 %, будучи лимитирована погрешностью оценки точки эквивалентности. При концентрациях ионов в растворе  $< 1 \cdot 10^{-5}$  М по-

ложение максимума на профиле дифференцированной кривой титрования или точке перегиба на её исходной форме далеко не всегда соответствует точке эквивалентности.

Применение метода линеаризации кривых потенциометрического титрования позволяет значительно увеличить точность определений и получить правильную оценку точки эквивалентности, в том числе и для вырожденных кривых, а также одновременно определить константу равновесия реакции. В работе [2] метод линеаризации развит применительно к обработке кривых дифференцированного осадительного титрования многокомпонентных систем с концентраций определяемых ионов  $1 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-4}$  М. Суть метода линеаризации заключается в использовании математической модели процесса титрования, построенной на базе закона действия масс, уравнений материального баланса и связи, позволяющей преобразовать кривые титрования в линейные регрессионные характеристики, параметры которых с точностью оценок метода наименьших квадратов определяют точки эквивалентности и константы равновесия реакций.

Уравнение кривой потенциометрического титрования нисходящего типа по реакции осаждения:



заменой переменных

$$x = R_A^{p/q} (\beta^{-1} - R_A),$$

$$y = VR_A^{p/q} / \beta$$

приводится, согласно работе [3], к линейному виду

$$y = V_{eq} x + y_0,$$

где  $p, q$  — стехиометрические коэффициенты;  $R_A = \exp[z(E - E_0)/\psi]$  — безразмерная переменная, характеризующая изменение равновесной концентрации иона-титранта относительно его концентрации в рабочем растворе  $c$ ;  $z$  — зарядовое число титруемого иона А;  $E$  — электродный потенциал

при добавлении  $V$  титранта;  $E_0$  – исходное значение электродного потенциала при  $V=0$ ;  $\beta=1+(V/V_0)$  – коэффициент разбавления раствора в процессе титрования;  $V_0$  – начальный объем титруемого раствора;  $V_{eq}$  – эквивалентный объем титранта;  $\psi=RT/F$  – коэффициент Нернста;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура;  $F$  – число Фарадея;  $y_0=(V_0K_S^{1/q})/(c_i c_0^{p/q})$ ;  $c_0$  – концентрация иона А;  $c_i$  – концентрация титранта по иону В;  $K_S$  – произведение растворимости осадка  $A_pB_q$ .

Параметры  $V_{eq}$  и  $y_0$  линеаризованной модели кривой титрования могут быть рассчитаны взвешенным методом наименьших квадратов как коэффициенты регрессии  $y$  на  $x$ . 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.

Описанная модель титрования адекватна при условиях, что:

- концентрация фоновго электролита достаточна для поддержания ионной силы раствора;
- произведение растворимости осадка образующихся осадков существенно не изменяется вследствие их старения и теплового эффекта реакции;
- диффузионный потенциал системы в процессе титрования остается практически постоянным.

Целью данной работы является разработка методики потенциометрического определения серебра с использованием линеаризации для обработки экспериментальных данных.

#### Приборы и методы исследования

Модельные растворы ионов серебра в концентрационном диапазоне  $1 \cdot 10^{-5} \dots 1 \cdot 10^{-9}$  М готовили путем последовательного разбавления исходного более концентрированного стандартного раствора  $AgNO_3$  в день эксперимента. В качестве фоновго электролита для поддержания постоянной ионной силы применяли 0,05 М раствор  $KNO_3$ . При титровании сильноразбавленных растворов использовали посуду из политетрафторэтилена, т. к. ионы серебра подвержены адсорбции на поверхности стекла. Растворы титранта с концентрацией  $1 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-8}$  М KI готовили из стандартных методом последовательного разбавления в день эксперимента.

Все используемые реактивы были квалификации «х.ч.» или «о.с.ч.». Рабочие и модельные растворы готовились на воде, которую перегоняли дважды с добавлением  $KMnO_4$  и  $H_2SO_4$ .

Кривые титрования регистрировали с использованием цифрового иономера И-135 в режиме из-

мерения ЭДС, диапазон измерения от  $-1999$  до  $+1999$  мВ. Пределы допускаемых значений абсолютной погрешности в режиме измерения ЭДС  $\pm 1$  мВ. Титруемый раствор при температуре  $20^\circ C$  помещали в стеклянный стаканчик на 150 мл, титрант дозировали по 0,04...0,2 мл пневматической полумикробюреткой на 10 мл. После каждой добавки титранта и перемешивания раствора магнитной мешалкой выжидали, пока не стабилизируются показания иономера, после чего записывали величину достигнутого равновесного потенциала.

В работе использовали в качестве индикаторных электродов: стеклоуглеродный, сульфид-селективный, а также серебряный металлический электрод (AgЭ) в паре с хлорид-серебряным электродом сравнения. Для установления pH среды раствора использовали pH-метр, его настройку осуществляли с помощью буферных растворов.

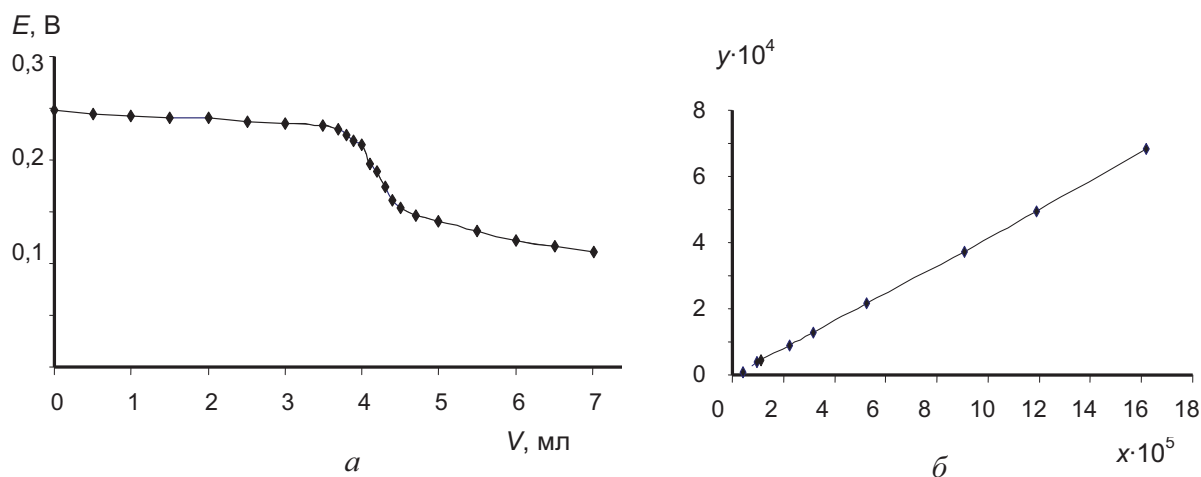
Для повышения точности результатов анализа кривые титрования обрабатывали методом линеаризации с помощью программы DIFTITR, составленной на языке Turbo-Pascal [4].

#### Результаты и их обсуждение

В качестве потенциометрического титранта применяли раствор KI. Данный реагент нетоксичен, обеспечивает высокую чувствительность и хорошую воспроизводимость результатов анализа.

На рисунке представлена кривая титрования модельного раствора серебра иодидом калия и график её линеаризации. Даже при таком незначительном содержании серебра в модельном растворе кривая имеет выраженный скачок потенциала и легко обрабатывается методом линеаризации. Важное значение для определения точки эквивалентности имеет выбор рабочих точек кривой титрования. При экстремально низких концентрациях определяемого иона в начальной стадии титрования возможно образование пересыщенного раствора, равно как и отсутствие твердой фазы согласно правилу произведения растворимости. Поэтому точки начального участка кривой титрования должны быть исключены из обработки.

Опыт показывает, что не следует вовлекать в обработку также точки титрования, отвечающие более чем 10...15 %-ному избытку титранта. Наилучшие результаты получают при обработке точек кривой титрования на участке скачка потенциала, где значения регрессионных переменных изменяются на несколько порядков и аналитический сигнал наиболее информативен. При обработке точек скачка потенциала на кривой потенциометрического титрования представленной на рисунке (рисунк, а), максимальная теснота линейной связи между регрессионными переменными  $x$  и  $y$  (рисунк, б), характеризуемая коэффициентом корреляции  $r=0,99985$ , достигается при значении параметра  $E_0=0,1802$  В. Близость коэффициента корреляции к 1 убедительно свидетельствует об адекватности процессов моделирования опытным данным.



**Рисунок.** Кривая потенциметрического титрования 50 мл  $2,26 \cdot 10^{-9}$  М  $\text{AgNO}_3$  раствором  $2,4 \cdot 10^{-8}$  М  $\text{KI}$  (а) и график её линейаризации (б) ( $\text{pH}=5$ ,  $\text{AgЭ}$ )

Проверку правильности определения содержания серебра в модельном растворе проводили методом «введено-найденно». В табл. 1 приведены результаты титрования растворов, содержащих различные количества определяемого иона. Как видно, между введенными и найденными содержаниями серебра не наблюдается статистически значимых расхождений, погрешность результатов анализа в серии 6 параллельных определений для каждой концентрации определяемого диапазона в большинстве случаев не превышает 4 %, величина относительного стандартного отклонения  $s_r$  колеблется от 0,03 до 0,10. Произведение растворимости  $\text{AgI}$  условиях титрования, рассчитанное по величине свободного члена регрессии отрезка  $y_0$ , составляет  $7,35 \cdot 10^{-16}$ .

По разработанной методике с целью определения содержания показателей качества и безопасности проведено потенциметрическое определение серебра в фармацевтических препаратах.

**Таблица 1.** Результаты потенциметрического титрования модельных растворов серебра раствором  $\text{KI}$  (объем титруемого раствора 50,0 мл;  $P=0,95$ ;  $n=6$ )

| Введено $\text{Ag}$  |                      | Найдено $\text{Ag}$             |       | Относительная погрешность $\delta$ , % |
|----------------------|----------------------|---------------------------------|-------|----------------------------------------|
| $c$ , М              | $m$ , г              | $(m \pm \Delta)$ , г            | $s_r$ |                                        |
| $5,29 \cdot 10^{-5}$ | $2,90 \cdot 10^{-4}$ | $(2,91 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$ | 0,03  | 0,3                                    |
| $2,82 \cdot 10^{-6}$ | $1,52 \cdot 10^{-5}$ | $(1,49 \pm 0,25) \cdot 10^{-5}$ | 0,10  | -2,0                                   |
| $2,82 \cdot 10^{-7}$ | $1,52 \cdot 10^{-6}$ | $(1,50 \pm 0,20) \cdot 10^{-6}$ | 0,10  | -1,3                                   |
| $2,20 \cdot 10^{-8}$ | $1,18 \cdot 10^{-7}$ | $(1,15 \pm 0,06) \cdot 10^{-7}$ | 0,09  | -2,5                                   |
| $1,10 \cdot 10^{-8}$ | $5,90 \cdot 10^{-8}$ | $(6,10 \pm 0,20) \cdot 10^{-8}$ | 0,03  | 3,4                                    |
| $2,26 \cdot 10^{-9}$ | $1,22 \cdot 10^{-8}$ | $(1,08 \pm 0,09) \cdot 10^{-8}$ | 0,08  | -11,5                                  |

#### Методика определения серебра в фармацевтическом препарате «Аргосульфан»

Для анализа навеску мази «Аргосульфан» массой 1 г помещали в тигель, добавляли 6 мл  $\text{HNO}_3$  при нагревании и переводили в мерную колбу вме-

стимостью 100 мл. Затем отбирали 5 мл раствора в мерную колбу вместимостью 500 мл, добавляли 5 г  $\text{KNO}_3$  и доводили объем бидистиллированной водой до метки. Аликвотную часть (50 мл) полученного раствора титровали раствором  $4 \cdot 10^{-5}$  М  $\text{KI}$ , в качестве индикаторного электрода использовали серебряный металлический электрод в паре с хлорид-серебряным электродом сравнения. В процессе титрования раствор непрерывно перемешивали с помощью магнитной мешалки, дожидаясь между добавлениями титранта устойчивых показаний иономеров.

Результаты анализа проб препарата предлагаемым методом в сопоставлении с данными, полученными независимым методом, приведены в табл. 2. Правильность результатов проверена сравнением с результатами твердофазно-спектрофотометрического определения серебра с использованием дитизона, иммобилизованного в полиакрилатную матрицу [5].

**Таблица 2.** Результаты определения содержания серебра в 1 г мази «Аргосульфан» ( $P=0,95$ )

| Метод определения                              | Найдено             | $s_r$ | $n$ |
|------------------------------------------------|---------------------|-------|-----|
| Потенциметрическое титрование                  | $(19,6 \pm 0,5)$ мг | 0,02  | 6   |
| Твердофазно-спектрофотометрическое определение | $(19,0 \pm 2,5)$ мг | 2,00  | 5   |

#### Методика определения серебра в препарате «Протаргол»

1 мл 2%-го раствора препарата «Протаргол» помещали в фарфоровую чашку и нагревали на водяной бане с азотной кислотой, взятой в трехкратном избытке до разложения органической основы и перехода коричневой окраски препарата в светло-желтую. Полученный раствор охлаждали, переносили в мерную колбу вместимостью 500 мл и разбавляли водой до метки. Для анализа отбирали аликвотную 50,00 мл полученного раствора. В качестве индикаторного элект-

трода использовали серебряный металлический электрод в паре с хлорид-серебряным электродом сравнения. Результаты анализа представлены в табл. 3.

**Таблица 3.** Результаты определения содержания  $Ag(I)$  в 2 % растворе протаргола ( $n=5$ ,  $P=0,95$ )

| Метод определения                              | Найдено                | $s_r$ |
|------------------------------------------------|------------------------|-------|
| Потенциометрическое титрование                 | $(0,152 \pm 0,008) \%$ | 0,02  |
| Твердофазно-спектрофотометрическое определение | $(0,153 \pm 0,017) \%$ | 0,09  |

Результаты анализа проб препарата показывают, что доверительные интервалы для средних значений накрывают ожидаемые содержания компонентов и в пределах случайной погрешности согласуются с результатами независимого метода.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. — М.: Наука, 1975. — 264 с.
2. Марьянов Б.М., Зарубин А.Г., Шумар С.В. Применение прямой регрессии для обработки кривых дифференцированного потенциометрического титрования бинарной смеси гетеровалентных ионов по реакциям осаждения // Журнал аналитической химии. — 2003. — Т. 58. — № 4. — С. 342–346.
3. Марьянов Б.М. Метод линеаризации в инструментальной титриметрии. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 2001. — 156 с.

#### Выводы

Показана возможность потенциометрического определения ионов серебра осадительным титрованием в сильноразбавленных растворах с использованием метода фрагментарной линеаризации. Рабочий диапазон определяемых концентраций расширен более чем на три порядка и составляет  $10^{-2} \dots 10^{-9}$  М. При содержании  $Ag(I)$  от  $2,9 \cdot 10^{-4}$  до  $1,2 \cdot 10^{-8}$  г в 50 мл раствора величина относительного стандартного отклонения колеблется от 0,03 до 0,10. Погрешность результатов анализа обычно не превышает 3,5 %. Методика успешно апробирована на фармацевтических препаратах.

*Автор благодарит кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Томского политехнического университета Н.В. Саранчину за проведенное твердофазно-спектрофотометрическое определение серебра в медицинских препаратах «Аргосульфам» и «2 % раствор Протаргола».*

4. Марьянов Б.М., Шумар С.В., Гавриленко М.А. Обработка данных потенциометрического осадительного титрования смеси изовалентных ионов с помощью линейного регрессионного анализа // Журнал аналитической химии. — 1994. — Т. 49. — № 9. — С. 946–951.
5. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В. Твердофазно-спектрофотометрическое определение серебра с использованием дитизона, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу // Журнал аналитической химии. — 2010. — Т. 68. — № 2. — С. 153–157.

*Поступила 20.12.2011 г.*