

На правах рукописи

Зарубин Алексей Геннадьевич

**Развитие хемометрического подхода к обработке
кривых осадительного потенциометрического титрования
и его применение в анализе смесей веществ**

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск 2005

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования Томском государственном университете

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Марьянов Б. М.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент
Ковалева С.В.,
канд. хим. наук, доцент
Назаров Б.Ф.

Ведущая организация: Омский государственный университет

Защита диссертации состоится «20» апреля 2005 г. в 14.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 Томского политехнического университета по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 30

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета по адресу: 634050, Томск, ул. Беллинского, 53

Автореферат разослан «18» марта 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
канд. хим наук, доцент

Т.М. Гиндуллина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Настоящая диссертационная работа направлена на повышение качества результатов потенциометрического титрования на основе хеометрического компьютерно-ориентированного подхода к интерпретации кривых титрования, регистрируемых при анализе смесей веществ по реакциям дробного осаждения.

Проблема анализа многокомпонентных смесей одна из наиболее важных задач аналитической химии. Для ее решения применяют главным образом атомно-эмиссионный, рентгенофлуоресцентный, рентгеноспектральный, активационный, хроматографический и полярографический методы анализа. Однако для систем с небольшим числом компонентов рационально использовать более доступные методы, выполняемые на простом оборудовании. В этом отношении привлекателен метод потенциометрического титрования, особенно с применением хелатообразующих органических реагентов. Метод позволяет с хорошей точностью определять содержание основных и второстепенных компонентов в различных веществах и материалах, отличается простотой аппаратного оформления, легко поддается автоматизации и компьютеризации.

В качестве реагента для титриметрического анализа смесей ионов тяжелых металлов весьма перспективен диэтилдитиокарбаминат натрия (DDTC-Na). Этот реагент обладает большей избирательностью, чем широко распространенный комплексон III. Особенно интенсивно стали изучать и применять диэтилдитиокарбаминаты в последние десятилетия для решения задач химического экомониторинга, а также в связи с развитием химии и технологии высокочистых веществ и материалов опто- и микроэлектроники.

Интерпретация кривых осадительного дифференцированного титрования осложнена, однако, тем обстоятельством, что осаждение очередного компонента часто начинается прежде, чем будет достигнута полнота осаждения предыдущего. Вследствие этого нижняя часть скачка потенциала на стадии осаждения первоочередного иона оказывается скрытой пологим участком кривой титрования на стадии осаждения следующего иона. Это существенно ухудшает метрологические характеристики результатов анализа или вообще делает невозможным нахождение конечной точки титрования традиционными графическими или расчетно-графическими методами.

Значительно лучшие результаты в отношении точности и чувствительности определений получают при компьютерной обработке кривых дифференцированного титрования по методу Б.М. Марьянова, основанного на использовании математических моделей процесса титрования, построенных на базе уравнений связи, материального баланса и закона действия масс. Для упрощения вычислительного алгоритма эти модели преобразуют заменой переменных в кусочно-линейные характеристики, отвечающие последовательному осаждению компонентов анализируемой смеси. Метод линеаризации не нуждается в четком проявлении скачков потенциала для оценки последовательных точек эквивалентности. В принципе достаточно нескольких измерений потенциала на стадии осаждения какого-либо иона. Ранее метод линеаризации применен для интер-

претации данных дифференцированного потенциометрического титрования двух- и трехкомпонентных смесей изовалентных ионов по реакциям дробного осаждения.

Цель работы – распространение метода линеаризации на общий случай дифференцированного потенциометрического титрования смеси гетеровалентных ионов по реакциям дробного осаждения и практическое приложение метода к обработке данных анализа полупроводниковых материалов и технических сплавов.

Для достижения цели исследования были поставлены *следующие задачи*:

1. На базе закона действия масс, уравнений материального баланса и Нернста для электрохимического потенциала построить математические модели кривых дифференцированного потенциометрического титрования смеси двух и более гетеровалентных ионов по реакциям дробного осаждения и обосновать возможность их использования для статистического оценивания последовательных точек эквивалентности;
2. Разработать алгоритмы и компьютерные программы для расчета точек эквивалентности реакций титрования по предлагаемому методу и симуляции кривых дифференцированного потенциометрического титрования по реакциям дробного осаждения;
3. Апробировать предлагаемый метод на теоретико-вероятностных кривых титрования, смоделированных в процессе компьютерного эксперимента, и на данных титрования модельных растворов смесей ионов;
4. Изучить аналитические возможности DDTC-На и некоторых ионочувствительных электродных датчиков для потенциометрического титрования многокомпонентных систем;
5. Применить предлагаемый метод интерпретации кривых дифференцированного потенциометрического титрования к анализу конкретных объектов.

В качестве объектов анализа выбраны теллуриды и селениды кадмия, ртути и меди, находящие широкое применение в качестве полупроводниковых, лазерных и термоэлектрических материалов, твердых смазок и катализаторов. Эксплуатационные характеристики этих материалов в немалой степени зависят от их химического состава, как основного, так и примесного. Объектами исследования являлись также некоторые технические сплавы, используемые в качестве припоев и контактных проводников.

Научная новизна и теоретическая значимость. Построены математические модели кривых дифференцированного потенциометрического титрования смеси двух и более гетеровалентных ионов по реакциям осаждения и предложен метод их использования для преобразования экспериментальной кривой титрования в линию многофазной регрессии, коэффициенты которой определяют оценки последовательных точек эквивалентности и произведений растворимости (ПР) осаждающихся соединений. Составлены программы на языке Pascal для численного статистического моделирования кривых титрования рассматриваемого типа и их обработки по предлагаемому методу. Выявлен характер влияния случайных погрешностей измерения потенциала на погрешность определения точек эквивалентности.

Практическая ценность. Выполненная работа позволяет автоматизировать процесс обработки данных дифференцированного потенциометрического титрования, повысить точность, надежность и селективность определений, и расширяет возможности использования потенциометрического метода в многокомпонентном анализе. Предложенные методики анализа полупроводниковых материалов и сплава Pd–Ag–Cu отличаются простотой, надежностью и экспрессностью, не требуют дорогостоящей аппаратуры. Компьютерная программа DIFTM, реализующая защищаемый метод, внедрена в учебный процесс и практику научных исследований на базе Алтайского и Томского университетов, что подтверждено соответствующими актами.

На защиту выносятся:

- математические модели кривых дифференцированного потенциометрического титрования смеси двух и более гетеровалентных ионов по реакциям дробного осаждения;
- подходы к их использованию для интерпретации кривых титрования на основе их фрагментарной линеаризации;
- вычислительные алгоритмы и реализующие их компьютерные программы для: а) обработки данных титрования по предлагаемому методу; б) численного статистического моделирования процесса титрования по методу Монте-Карло;
- представления о линейном характере влияния случайных погрешностей измерения электродного потенциала на погрешность оценивания точек эквивалентности по предлагаемому методу.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на II Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2002), Европейской конференции по аналитической химии «EUROANALYSIS-12» (Дортмунд, 2002), VIII Скандинавском симпозиуме по хемометрики (Мэриехамн, 2003), VII Конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004» (Новосибирск, 2004), II и IV Региональной студенческой научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2001 и 2003), Российской молодежной науч.-практич. конф. (Томск, 2003), Российской науч.-практич. конф. «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2003 и 2004).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 14 работ в виде статей, тезисов и докладов.

Структура диссертации. Работа изложена на 148 страницах; состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка цитированной литературы, содержащего 100 наименований и пяти приложений; содержит 39 рисунков и 17 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе (литературный обзор) рассмотрены методы оценивания точки эквивалентности по данным потенциометрического титрования. Отмечены их достоинства и недостатки, обоснован выбор в качестве объекта исследования хеометрического подхода, учитывающего реальные физико-химические взаимодействия в растворе в сочетании с линейным регрессионным анализом данных титрования. В этой же главе освещен принцип численного статистического моделирования кривых титрования по методу Монте-Карло.

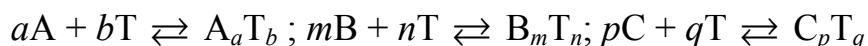
Во второй главе построены математические модели процесса дифференцированного потенциометрического титрования смесей двух и более гетеровалентных ионов по реакциям дробного осаждения и предложены приемы преобразования кривых титрования в кусочно-линейные характеристики, параметры которых определяют последовательные точки эквивалентности и ПР образующихся осадков.

В третьей главе предлагаемый метод обработки кривых титрования апробирован на материале компьютерного эксперимента, наработанного методом Монте-Карло, данных DDTС-титрования модельных растворов смесей ионов и применен для анализа реальных объектов – ряда полупроводниковых материалов и технического сплава Pd–Ag–Cu. В этой же главе изучен характер влияния случайных погрешностей измерения электродного потенциала на погрешность оценок точек эквивалентности по предлагаемому методу.

В приложении приведены тексты компьютерных программ, параметры кривых титрования, смоделированных методом Монте-Карло, и акты внедрения результатов предпринятого исследования. Диссертационная работа выполнена в рамках плановой темы кафедры аналитической химии Томского государственного университета.

Математическое моделирование и фрагментарная линеаризация кривых потенциометрического титрования по реакциям дробного осаждения

Уравнение кривой потенциометрического титрования смеси гетеровалентных ионов А, В и С по реакциям дробного осаждения



с использованием индикаторного электрода, обратимого по иону титранта Т, на стадии осаждения С имеет вид

$$R_T^{q/p} \left(\frac{v}{v_0 + v} - R_T + \frac{bL_1^{1/a}}{ac_T^{(a+b)/a} R_T^{b/a}} + \frac{nL_2^{1/m}}{mc_T^{(m+n)/m} R_T^{n/m}} \right) = K \frac{R_T^{q/p}}{v_0 + v} - \frac{qL_3^{1/p}}{pc_T^{(p+q)/p}} \quad (1)$$

где c_T – молярная концентрация титранта по иону Т; $R_T = [T]/c_T$ – безразмерная переменная, связанная с опытными данными соотношением $R_T = 10^{z(E-E_T)/9}$; E – текущее значение потенциала индикаторного электрода, отвечающее объему v миллилитров добавленного титранта; E_T – гипотетиче-

ская величина E в растворе титранта, одинакового по солевому составу фона с раствором аналита; z – зарядовое число иона T (с учетом знака заряда); $\vartheta = 2,303 RT/F$; $\kappa = \nu_{e1} + \nu_{e2} + \nu_{e3}$ – сумма эквивалентных объемов титранта, пошедших на последовательное титрование A , B и C , мл; L_1 , L_2 и L_3 – ПР соединений A_aT_b , B_mT_n и C_pT_q соответственно.

Заменой переменных

$$x = \frac{R_T^{q/p}}{\nu_0 + \nu}; \quad (2)$$

$$y = R_T^{q/p} \left(\frac{\nu}{\nu_0 + \nu} - R_T + \frac{bL_1^{1/a}}{ac_T^{(a+b)/a} R_T^{b/a}} + \frac{nL_2^{1/m}}{mC_T^{(m+n)/m} R_T^{n/m}} \right) \quad (3)$$

уравнение (1) приводится к линейному виду

$$y = \kappa x + y_0. \quad (4)$$

Данная прямая имеет наклон $dy/dx = \kappa$, численно равный эквивалентному объему реагента, пошедшему на титрование суммы всех трех определяемых ионов, и отсекает на отрицательной полуоси ординат отрезок $y_0 = -\frac{qL_3^{1/p}}{pc_T^{(p+q)/p}}$, длина которого зависит от величины L_3 .

На стадии осаждения B кривую титрования преобразуется к линейному виду (4) заменой переменных

$$x = \frac{R_T^{n/m}}{\nu_0 + \nu}; \quad y = R_T^{n/m} \left(\frac{\nu}{\nu_0 + \nu} - R_T + \frac{bL_1^{1/a}}{ac_T^{(a+b)/a} R_T^{b/a}} \right),$$

причем $\kappa = \nu_{e1} + \nu_{e2}$, а $y_0 = -\frac{nL_2^{1/m}}{mC_T^{(m+n)/m}}$. На стадии осаждения A кривую титрования преобразуют к виду (4) в системе координат

$$x = \frac{R_T^{b/a}}{\nu_0 + \nu}; \quad y = R_T^{b/a} \left(\frac{\nu}{\nu_0 + \nu} - R_T \right)$$

с угловым коэффициентом $\kappa = \nu_{e1}$ и параметром $y_0 = -\frac{bL_1^{1/a}}{ac_T^{(a+b)/a} R_T^{b/a}}$.

В случае последовательного титрования четырех ионов A , B , C и D на стадии осаждения наиболее растворимого соединения D_hT_l в уравнениях (2) и (3) величину $R_T^{q/p}$ заменяют на $R_T^{l/h}$, в уравнении (3) к выражению в больших скобках

добавляют член $\frac{qL_3^{1/p}}{pc_T^{(p+q)/p} R_T^{q/p}}$, а параметр y_0 записывают в виде

$y_0 = -\frac{lK_4^{1/h}}{hc_T^{(h+l)/h}}$, где L_4 – ПР соединения D_hT_l . При этом коэффициент κ пред-

ставляет сумму эквивалентных объемов, пошедших на титрование каждого их присутствующих ионов.

Описанные модели адекватны реальным кривым титрования при условиях, что: а) концентрация фоновго электролита достаточна для поддержания ионной силы раствора; б) ПР образующихся осадков существенно не изменяются вследствие их старения и теплового эффекта реакций титрования; в) адсорбцией осадками одноименных ионов можно пренебречь; г) диффузионный потенциал системы в процессе титрования остается практически постоянным.

Параметры линейной характеристики титрования (4) рассчитывают как коэффициенты условной регрессии y на x , используя формулы взвешенного метода наименьших квадратов (МНК). Статистические веса принимают обратно пропорциональными дисперсиям погрешностей условных уравнений $y_i - \hat{k}x_i - \hat{y}_0 = \Delta_i$. Поскольку в выражение для весовой функции входят искомые параметры k , L_1 и L_2 , статистические веса рассчитывают итеративно, используя в качестве начального приближения оценки параметров, полученные при равных весах. Априори неизвестный параметр E_T , входящий в уравнение для переменных R_T , x и y , находят подбором как отвечающий максимальной тесноте линейной связи между x и y и минимизирующий функционал $1 - r^2$, где r – коэффициент корреляции регрессии y на x . В приложении к диссертационной работе приведен текст компьютерной программы DIFTM, реализующий алгоритм счета параметров титрования по предлагаемому методу.

Апробация метода на данных компьютерного эксперимента и кривых титрования модельных растворов

Компьютерный эксперимент. Предмет компьютерного эксперимента – численное статистическое моделирование кривых титрования рассматриваемого типа. Для этого методом Ньютона – Рафсона решают уравнение кривой титрования относительно R_T при заданных значениях параметров. Полученную функцию $R_T = 10^{z(E-E_T)/9} = f(v)$ преобразуют в обычную титриметрическую зависимость $E = f(v)$. Для ее последующей рандомизации генерируют с помощью программы-датчика случайных чисел погрешности измерения электродного потенциала ΔE_i на заданном уровне σ_E . Полученный нормально распределенный шум объединяют поточно с соответствующими теоретическими значениями E_i . Погрешностями дозирования титранта пренебрегают. Конструирование теоретико-вероятностной кривой титрования с тремя скачками потенциала состоит в наложении на один график трех рандомизированных зависимостей $E = f(v)$, симулированных с одинаковым параметром E_T на всех стадиях титрования. Компьютерная программа SIMCURV, реализующая описанный алгоритм симуляции кривой титрования, приведена в приложении к диссертационной работе.

На рис. 1 представлена кривая потенциометрического титрования, симулированная для системы последовательных реакций: $\text{Ag}^+ + \text{DDTC}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{DDTC})$; $\text{Cd}^{2+} + 2\text{DDTC}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{DDTC})_2$. В результате ее обработки по программе DIFTM найдено, что теснота линейной связи между x и y на участке AB максимальна

($r = 0,99998$), когда $E_T = -0,1313$ В. При этом наклон линейной характеристики (рис. 2) $\text{tg}\alpha_1 = \hat{v}_e(\text{Ag}) = (1,15 \pm 0,01)$ мл. Точечная оценка параметра $v_e(\text{Ag})$ отличается от входного значения (1,10 мл) на 4,5 %. ПР AgDDTC равно $6,7 \cdot 10^{-11}$. Для участка CD найдено, что теснота линейной связи между x и y максимальна ($r = 0,99999$), когда параметр $E_T = -0,3738$ В. Наклон линейной характеристики (рис. 3) $\text{tg}\alpha_2 = \hat{v}_e(\text{Ag} + \text{Cd}) = (3,70 \pm 0,01)$ мл.

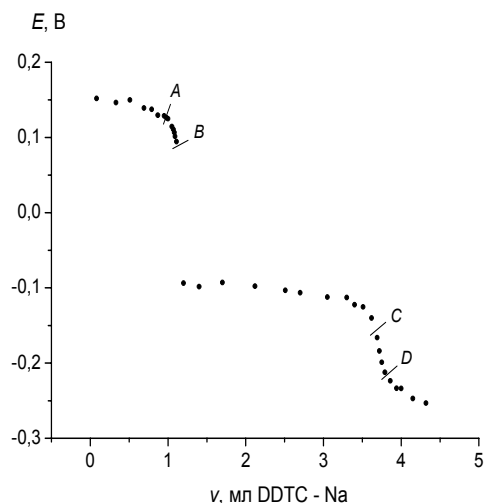


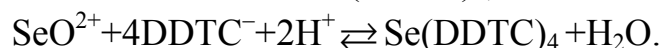
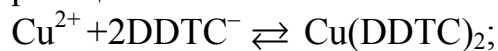
Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования компонентов смеси $\text{Ag(I)}\text{-Cd(II)}$ раствором DDTC-Na , смоделированная при значениях параметров: $v_0 = 50$ мл; $c_{\text{Ag}} = 0,0017$ М; $c_{\text{Cd}} = 0,0020$ М; $c_T = 0,0775$ М; $L_1 = 3,07 \cdot 10^{-11}$; $L_2 = 2,49 \cdot 10^{-15}$; $z = -1$; $E_T = -0,3037$ В; $\vartheta = 0,058$ В/рС; $\sigma_E = 0,002$ В.

найденно, что теснота линейной связи между x и y максимальна ($r = 0,99998$), когда $E_T = -0,1013$ В. При этом наклон линейной характеристики (рис. 5) $\text{tg}\alpha_1 = \hat{v}_e(\text{Cu}) = (2,15 \pm 0,18)$ мл по своему точечному значению совпадает с теоретическим эквивалентным объемом.

Тем самым результаты компьютерного эксперимента свидетельствуют, что предлагаемый метод позволяет получить правильную и надежную оценку точки эквивалентности и в случае, когда рабочий участок кривой титрования ее не включает. (В рассматриваемом случае осаждение Se(IV) начинается при добавлении $\sim 1,8$ мл титранта, т.е. задолго до достижения точки эквивалентности $v_e(\text{Cu})$, скрытой пологим участком BC кривой титрования.)

Точечная оценка параметра $v_e(\text{Cd})$ отличается от входного значения (3,68 мл) на 0,5 %. ПР Cd(DDTC)_2 найдено равным $7,3 \cdot 10^{-15}$. Результаты обработки серии параллельных титрований представлены в табл. 1. Как видно, найденные содержания Ag и Cd в пределах доверительного интервала совпадают с их ожидаемыми значениями. Большую погрешность результатов определения Cd можно объяснить их расчетом по разности угловых коэффициентов двухфазной регрессии.

На рис. 4 представлена кривая потенциометрического титрования, смоделированная для системы последовательных реакций:



В результате обработки участка AB

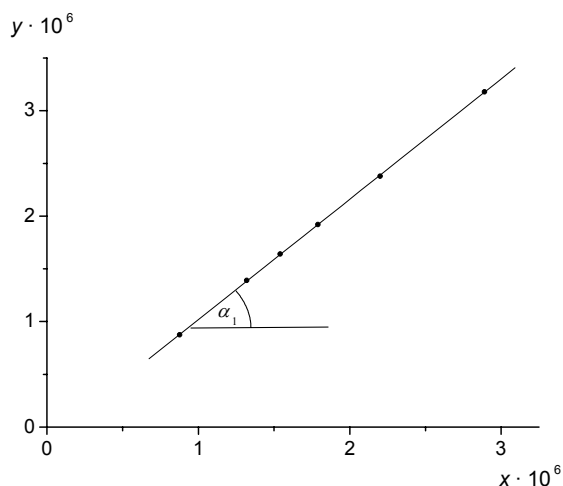


Рис. 2. График линейаризации участка *AB* кривой титрования, представленной на рис. 1.

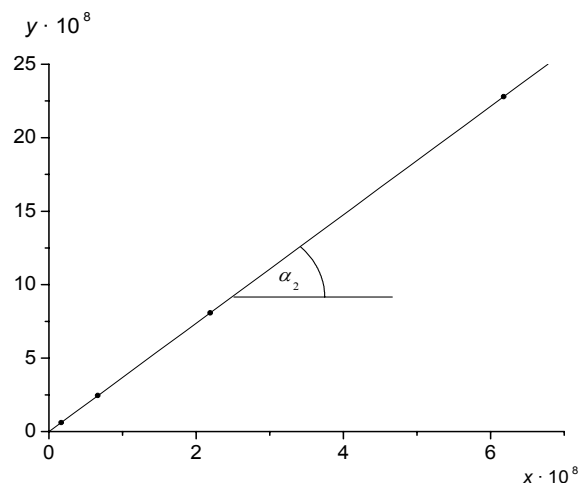


Рис. 3. График линейаризации участка *CD* кривой титрования, представленной на рис. 1.

Таблица 1. Результаты обработки симулированных кривых потенциометрического диэтилдитиокарбаминатного титрования смесей Ag(I)–Cd(II), Cu(II)–Se(IV), Hg(II)–Te(IV)–Cd(II) ($n = 5$; $P = 0,95$)

Аналит	Введено, мг	Найдено, мг	s_r	ε^* , %	Величина L	
					входная	найденная
Ag	9,21	$9,20 \pm 0,44$	0,04	–0,1	$3,1 \cdot 10^{-11}$	$4,3 \cdot 10^{-11}$
Cd	11,20	$11,25 \pm 0,22$	0,02	0,4	$2,5 \cdot 10^{-15}$	$5,4 \cdot 10^{-15}$
Cu	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$(4,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	0,007	0	$6,5 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$
Se	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	0,021	–4	$1,0 \cdot 10^{-17}$	$2,9 \cdot 10^{-17}$
Hg	2,51	$2,47 \pm 0,04$	0,013	–1,6	$1,0 \cdot 10^{-20}$	–/–
Te	3,19	$3,19 \pm 0,01$	0,003	0	$1,0 \cdot 10^{-30}$	–/–
Cd	1,41	$1,43 \pm 0,01$	0,003	1,4	$1,0 \cdot 10^{-13}$	–/–

* Относительная погрешность.

Оценка ПР $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ равна $1,05 \cdot 10^{-12}$. Существенное ее отличие от входного значения ($6,5 \cdot 10^{-11}$) следует объяснить невыгодным расположением рабочего участка кривой титрования на окраине скачка потенциала (см. рис. 4). На этом участке растворимость осадка $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ в значительной степени подавлена избытком ионов меди и на малые приращения аналитического сигнала ΔE за счет растворимости осадка большое влияние оказывают погрешности измерения σ_E , сильно искажающие оценку ПР. Причем границы доверительного интервала могут отличаться на порядок и более от точечной МНК-оценки ПР. По этой причине участок кривой титрования, предшествующий скачку потенциала, малоинформативен относительно растворимости осадка и не обеспечивает надежного оценивания величины ПР.

При обработке участка *CD* кривой рассматриваемого титрования найдено, что наилучшая линейная корреляция между регрессионными переменными x и y ($r = 0,99999$) наблюдается, когда $E_T = -0,0441$ В.

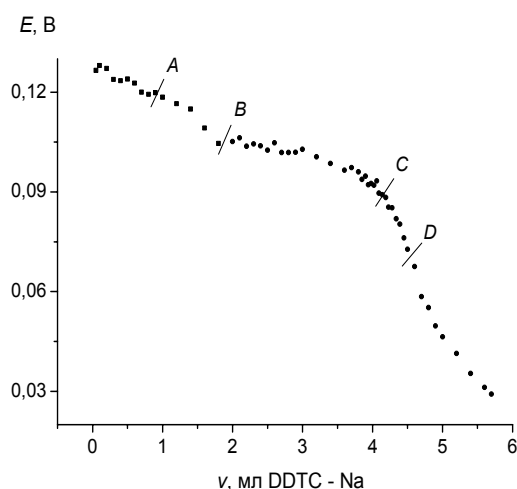


Рис. 4. Кривая потенциометрического титрования смеси Cu(II)–Se(IV) раствором DDTC-Na, смоделированная при значениях параметров: $v_0=25$ мл; $c_{\text{Cu}}=4,85 \cdot 10^{-3}$ М; $c_{\text{Se}}=2,45 \cdot 10^{-3}$ М; $c_{\text{T}}=0,113$ М; $L_1=6,5 \cdot 10^{-11}$; $L_2=1,0 \cdot 10^{-17}$; $z=-1$; $E_{\text{T}}=-0,05$ В; $\vartheta=0,058$ В/рС; $\sigma_E=0,0005$ В.

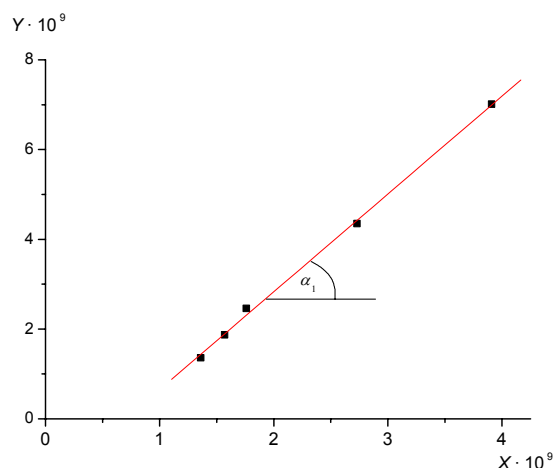
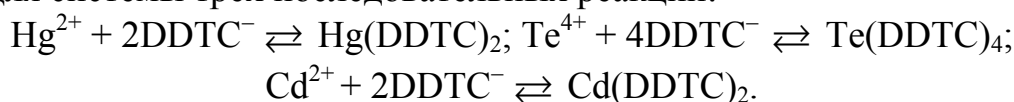


Рис. 5. Линеаризованный фрагмент AB кривой титрования, представленной на рис. 4.

где кривая титрования наиболее информативна в отношении ПР.

На рис. 7 представлена кривая потенциометрического титрования, смоделированная для системы трех последовательных реакций:



В результате обработки участка AB кривой титрования найдено, что теснота линейной связи между x и y максимальна ($r = 0,99999$), когда $E_{\text{T}} = 0,0292$ В. При этом наклон линейной характеристики (рис. 8) $\text{tg}\alpha_1 = \hat{v}_e(\text{Hg}) = (1,28 \pm 0,00)$ мл. Его точечная оценка отличается от входного значения (1,29 мл) на $-0,8\%$. ПР $\text{Hg}(\text{DDTC})_2$ найдено равным $3,7 \cdot 10^{-18}$. На участке CD кривой рассматривае-

При этом наклон линейной характеристики (рис. 6) $\text{tg}\alpha_2 = \hat{v}_e(\text{Cu} + \text{Se}) = (4,21 \pm 0,02)$ мл. Тем самым точечная оценка $v_e(\text{Cu} + \text{Se})$ отличается от ожидаемого значения (4,32 мл) на $-2,5\%$. ПР $\text{Se}(\text{DDTC})_4$ найдено равным $3,4 \cdot 10^{-17}$, что близко к его ожидаемому значению ($1,0 \cdot 10^{-17}$). Найденные содержания компонентов смеси (см. табл. 1) в пределах доверительного интервала совпадают с теоретическими значениями. Оценка ПР $\text{Se}(\text{DDTC})_4$ с практической точки зрения вполне удовлетворительна, поскольку получена по всей совокупности точек титрования в области второго скачка потенциала,

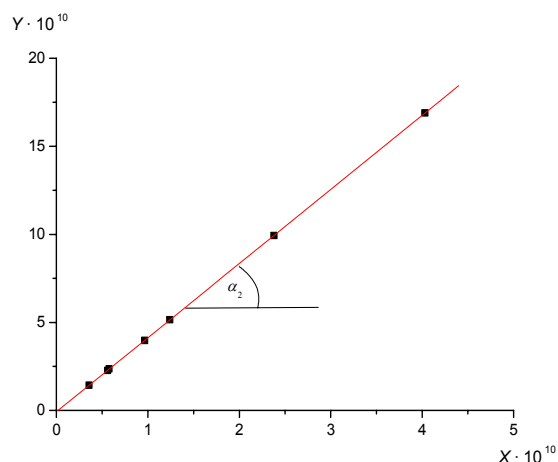


Рис. 6. Линеаризованный фрагмент CD кривой титрования, представленной на рис. 4.

мого титрования теснота линейной связи между x и y максимальна ($r = 0,99999$), когда $E_T = -0,0139$ В. При этом наклон линейной характеристики (рис. 9) $\text{tg}\alpha_2 = \hat{v}_e(\text{Hg}+\text{Te}) = (3,35 \pm 0,00)$ мл. Тем самым точечная оценка параметра $v_e(\text{Hg}+\text{Te})$ отличается от его входного значения (3,36 мл) на $-0,3\%$. ПР $\text{Te}(\text{DDTC})_4$ найдено равным $1,7 \cdot 10^{-28}$. На участке EF кривой титрования теснота линейной связи между x и y максимальна ($r = 0,99999$), когда $E_T = -0,1299$ В. При этом наклон линейной характеристики (рис. 9) $\text{tg}\alpha_3 = \hat{v}_e(\text{Hg}+\text{Te}+\text{Cd}) = (4,40 \pm 0,01)$ мл. Его точечная оценка отличается от входного значения (4,39 мл) на $0,2\%$. ПР $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$ найдено равным $5,0 \cdot 10^{-17}$.

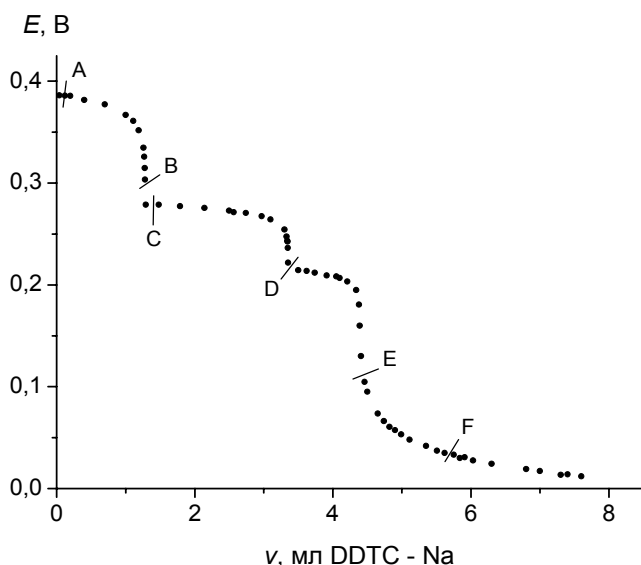


Рис. 7. Кривая титрования смеси $\text{Hg}(\text{II})$ – $\text{Te}(\text{IV})$ – $\text{Cd}(\text{II})$, симулированная при значениях параметров: $v_0=25$ мл; $c_{\text{Hg}}=1,5 \cdot 10^{-3}$ М; $c_{\text{Te}}=1,2 \cdot 10^{-3}$ М; $c_{\text{Cd}}=1,2 \cdot 10^{-3}$ М; $c_T=0,058$ М; $L_1=1 \cdot 10^{-20}$; $L_2=1 \cdot 10^{-30}$; $L_3=1 \cdot 10^{-13}$; $z=-1$; $E_T=-0,0471$ В; $\theta=0,058$; $\sigma_E=0,0005$ В.

Однако оценка ПР соединения $\text{Te}(\text{DDTC})_4$ не отвечает порядку его осаждения вслед за $\text{Hg}(\text{DDTC})_2$. Как и в случае смеси $\text{Cu}(\text{II})$ – $\text{Se}(\text{IV})$, это объясняется малой информативностью рабочего участка кривой титрования относительно растворимости осадка. Поэтому при обработке данных титрования многокомпонентных смесей с близкой растворимостью осадков, когда осаждение очередного компонента начинается задолго до того, как закончиться осаждение предыдущего, оценки ПР следует рассматривать как подгоночные коэффициенты.

На примере симулированных кривых титрования смеси $\text{Hg}(\text{II})$ – $\text{Te}(\text{IV})$ изучено влияние случайной погрешности измерения электродного потенциала (σ_E , мВ) и числа обрабатываемых точек кривой k на интервальную МНК-оценку точек эквивалентности $\delta(\hat{v}_e)$ при фрагментарной линейаризации кривой титрования. Выявлен линейный характер этой зависимости (табл. 2), что дает удобную возможность прогнозирования интервальных оценок точек эквивалентности, рассчитываемых по методу НК. Например, при $\sigma_E \leq 1$ мВ и $k \geq 10$ погрешность $\delta(\hat{v}_e)$ в случае титрования раствора, содержащего $7 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Hg}(\text{II})$ и $1 \cdot 10^{-3}$ М $\text{Te}(\text{IV})$, не превышает $2,5\%$ для $\text{Hg}(\text{II})$ и $0,2\%$ для $\text{Te}(\text{IV})$.

Титрование модельных растворов. В качестве таковых исследованы растворы смесей $\text{Ag}(\text{I})$ – $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ – $\text{Te}(\text{IV})$, $\text{Hg}(\text{II})$ – $\text{Te}(\text{IV})$, $\text{Cd}(\text{II})$ – $\text{Se}(\text{IV})$, $\text{Cu}(\text{II})$ – $\text{Se}(\text{IV})$, $\text{Hg}(\text{II})$ – $\text{Se}(\text{IV})$, $\text{Cd}(\text{II})$ – $\text{Hg}(\text{II})$ – $\text{Te}(\text{IV})$, $\text{Pd}(\text{II})$ – $\text{Ag}(\text{I})$ – $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$ – $\text{Pb}(\text{II})$ – $\text{Ni}(\text{II})$. Титрование проводили на цифровых иономерах типа И-120, И-135 в режиме измерения э.д.с. В работе использовали индикаторный стекло-

углеродный электрод (СУ-Э) системы Ю.И. Иванова, все три изолированных стержня которого замыкали на один проводник. Наряду с СУ-Э в качестве индикаторного использовали сульфидсеребряный электрод фирмы Krytur (Чехия). Хлоридсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1МЗ помещали в промежуточный стаканчик и соединяли с СУ-электродом ключом, заполненным 10 %-ным раствором KNO_3 . СУ-электрод периодически очищали от

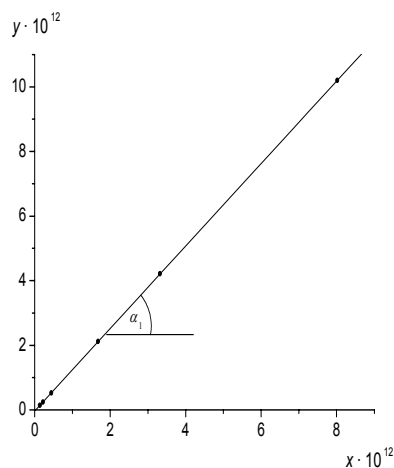


Рис. 8. График линейаризации участка AB кривой титрования, представленной на рис. 7.

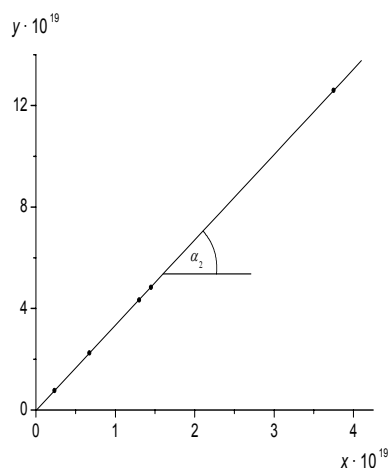


Рис. 9. График линейаризации участка CD кривой титрования, представленной на рис. 7.

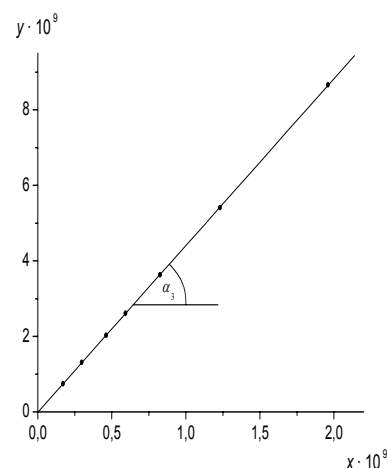


Рис. 10. График линейаризации участка EF кривой титрования, представленной на рис. 7.

поверхностных загрязнений шлифованием тонко дисперсным порошком Al_2O_3 . Титруемый раствор перемешивали на магнитной мешалке.

Стандартные растворы серебра(I) и кадмия(II) готовили по точным навескам обезвоженных реактивов AgNO_3 и CdSO_4 квалификации х.ч.; стандартные растворы ртути(II), меди(II), теллура(IV) и селена(IV) – растворением точных навесок соответствующих металлов и металлоидов в HNO_3 . Использовали также стандартный раствор AgNO_3 американской фирмы FANN и ГСО раствора Cu(II) . Растворы Pb(II) и Ni(II) готовили растворением $\text{Pb(NO}_3)_2$ (ч.д.а) и $\text{Ni(CH}_3\text{COO)}_2$ (х.ч) в бидистиллированной воде с последующей стандартизацией потенциометрическим титрованием по рабочему раствору DDTС-Na. Раствор DDTС-Na получали из препарата ч.д.а., очищенного перекристаллизацией в этаноле, и устанавливали его титр по данным титрования какого-либо стандартного раствора соли металла.

Титрант дозировали пневматической бюреткой на 5 мл. Данные титрования смесей $\text{Hg(II)}\text{--Te(IV)}$, $\text{Cd(II)}\text{--Te(IV)}$, $\text{Hg(II)}\text{--Te(IV)}\text{--Cd(II)}$ с использованием СУ-Э или Cd-ИСЭ, взяты из работы С.В. Шумар. Дифференцированное потенциометрическое титрование смеси Ag(I) и Cd(II) раствором DDTС-Na возможно в слабокислом (рН 5) цитратном или тартратном буферном растворе.

До точки эквивалентности ход экспериментальной кривой титрования симбиатен симулированной зависимости (см. рис. 1). Однако затем наблюдается некоторое возрастание электродного потенциала. По-видимому, это вызвано связыванием избытка потенциалопределяющих DDTС-ионов в кислой среде

Таблица 2. Зависимость относительной погрешности МНК-оценки точки эквивалентности от случайной погрешности измерения электродного потенциала и числа рабочих точек при титровании смеси $7 \cdot 10^{-4} \text{ М Hg(II)} + 1 \cdot 10^{-3} \text{ М Te(IV)}$ раствором $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ М DDTc-Na}$

Аналит	k	$\delta(\hat{v}_e) = \frac{ts(\hat{v}_e)}{\hat{v}_e} \times 100, \%$
Hg	10	$-0,5869 + 2,856 \cdot \sigma_E$
	25	$-0,0433 + 1,409 \cdot \sigma_E$
	50	$-0,2209 + 0,916 \cdot \sigma_E$
Te	10	$0,0119 + 0,149 \cdot \sigma_E$
	25	$0,0022 + 0,063 \cdot \sigma_E$
	50	$-0,0017 + 0,046 \cdot \sigma_E$

ному осаждению Hg(DDTC)_2 и Te(DDTC)_4 . С момента начала осаждения теллура (IV) белый цвет твердой фазы постепенно приобретает желтоватую окраску.

Ввиду близости растворимости диэтилдитиокарбаминатов Cd(II) и Se(IV) дифференцированное потенциометрическое титрование компонентов смеси Cd(II)-Se(IV) раствором DDTC-Na возможно в условиях варьирования pH среды с использованием индикаторного СУ-Э. Сначала в тартратном буферном растворе при pH 5 оттитровывают кадмий (II). Селен(IV) при этом остается в растворе в виде селенистой кислоты H_2SeO_3 . При выходе скачка кривой титрования на плато изменяют pH до 3 добавлением нескольких капель крепкой HNO_3 и титруют селен(IV) по реакции $\text{SeO}^{2+} + 4\text{DDTC}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Se(DDTC)}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Равновесие реакции $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{SeO(NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ сильно смещено влево, но небольшого количества ионов SeO^{2+} , присутствующих в растворе достаточно для достижения ПР соединения Se(DDTC)_4 , имеющего светло-желтую окраску.

Для анализа к 50 мл азотнокислого раствора, содержащего 11,2 мг Cd и 1,81 мг Se, добавляют 0,2 г $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и титруют раствором 0,07 М DDTC-Na . После завершения осаждения кадмия добавляют к раствору 3 – 4 капли разбавленной HNO_3 (1:1) до pH 3 и титруют Se(IV). Кривые титрования имеют двухступенчатый щелеобразный вид (рис. 11). Для линеаризации кривых титрования используют внутренние точки их ниспадающих ветвей (фрагменты AB, EF).

Осадок Se(DDTC)_4 образуется только в кислой среде при pH < 5. Cu (II) можно осадить раствором DDTC-Na в слабо кислой среде (pH 5 – 6). Возможность индивидуального осаждения соединений Cu(DDTC)_2 и Se(DDTC)_4 при различных pH позволяет осуществить последовательное потенциометрическое титрование Cu(II) и Se(IV) в их смеси раствором DDTC-Na с применением индикаторного СУ-Э аналогично титрованию смеси Cd(II)-Se(IV) .

Для анализа аликвотную часть 25 мл азотнокислого раствора Cu(II) и Se(IV) помещают в потенциометрическую ячейку, добавляют 0,2 г NH_4NO_3 , несколько

в диэтилдитиокарбаминовую кислоту. Теллур (IV) и кадмий (II) в кислой среде (pH ≤ 5) в присутствии комплексона (III) последовательно осаждаются раствором DDTC-Na в виде соединений Te(DDTC)_4 и Cd(DDTC)_2 желтого и белого цвета соответственно. Комплексон III дифференцирует осадки по растворимости.

Титрование смеси Cd(II)-Te(IV) раствором DDTC-Na удается в слабокислом (pH 5) цитратном или тартратном буферном растворе. При этом на кривой титрования, регистрируемой с использованием СУ-электрода, наблюдаются два скачка потенциала, отвечающих последователь-

капель разб. NH_3 (1:1) до достижения pH среды не выше 6 и титруют медь (II) раствором DDTС-Na. После осаждения Cu(II) раствор подкисляют

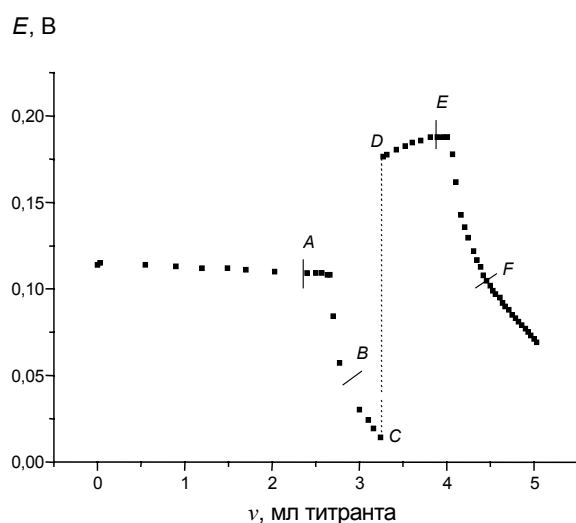


Рис. 11. Кривые потенциометрического титрования 50,0 мл раствора, содержащего 0,0020 М CdSO_4 (11,2 мг Cd) и 0,00046 М H_2SeO_3 (1,81 мг Se), раствором 0,0700 М DDTС-Na со сменой pH (фон 0,02 М $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$).

электродом, наблюдаются два скачка потенциала (рис. 12), отвечающих последовательному осаждению Cu(DDTC)_2 и Se(DDTC)_4 . Линеаризации подвергают участки AB и CD.

Со сменой pH можно титровать также смесь Hg(II)-Se(IV) . Селен (IV) осаждается диэтилдитиокарбаминатом только в кислой среде ($\text{pH} \leq 5$). Между тем ртуть (II) осаждается этим реагентом в менее кислых средах ($\text{pH} 6\text{--}10$) в присутствии тартрата калия-натрия, препятствующего гидролизу соли ртути. Кривые титрования по форме имеют вид, как на рис. 11. Для анализа аликвотную часть 50 мл азотнокислого раствора Hg(II) и Se(IV) помещают в потенциометрическую ячейку, добавляют немного $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, по каплям разб. раствор NH_3 (1 : 1) до pH не ниже 6 и титруют Hg(II) раствором DDTС-Na. После завершения реакции осаждения Hg(II) раствор подкисляют крепкой HNO_3 до pH 2–3 и продолжают титрование раствором DDTС-Na, регистрируя кривую титрования уже на стадии осаждения селена (IV).

В кислой среде с $\text{pH} \leq 5$ DDTС-Na последовательно осаждает сначала Hg(II) , затем Se(IV) . Однако вследствие небольшого различия в ПР осадков Hg(DDTC)_2 и Se(DDTC)_4 первый скачок потенциала, отвечающий осаждению Hg(II) , довольно слабо выражен, что приводит к большему разбросу результатов определения ртути (II), чем при титровании данной смеси с изменением pH. Кривые титрования модельной смеси $\text{Hg(II)-Te(IV)-Cd(II)}$ раствором DDTС-Na на электролитном фоне 0,125 М NH_4NO_3 + 0,04 М $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ практически на всем протяжении имеют вид, аналогичный симулированным кривым титрования (см. рис. 7). Различие между ними наблюдается только в начальной стадии титрования, где реальные кривые титрования аномальны по форме. Это может быть вызвано несоответствием крутизны электродной функции нернстовским значениям при экстремально низких концентрациях DDTС-иона, а в случае

разб. HNO_3 (1:1) до pH 3 и продолжают титрование раствором DDTС-Na, регистрируя кривую титрования уже на стадии осаждения селена (IV). Кривые титрования имеют такой же щелеобразный вид, как на рис. 11.

Титрование смеси Cu(II)-Se(IV) раствором DDTС-Na проводят также в слабокислом тартратном буферном растворе (pH 4–5). При этом на кривой титрования, регистрируемой с помощью СУ-

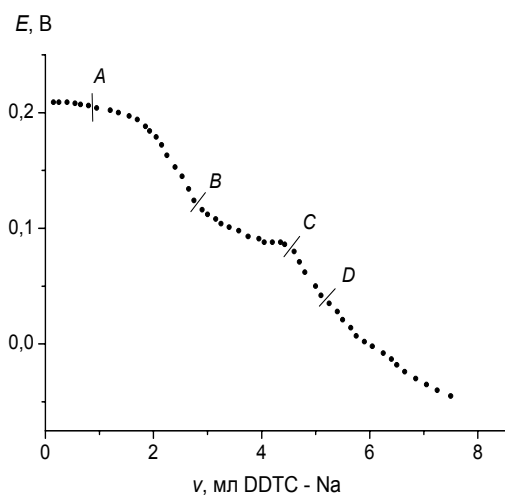


Рис. 12. Кривая потенциометрического титрования 25 мл раствора, содержащего $4,91 \cdot 10^{-3}$ М Cu(II) и $2,43 \cdot 10^{-3}$ М Se(IV), раствором 0,113 М DDTC-Na с индикаторным СУ-Э (фон 0,1 М KNO₃ + 0,01 М KNaH₄C₄O₆; pH 4,5).

потенциала на кривой титрования. Для снижения нижней границы определяемых концентраций до 50 мкг/мл титрант и анализируемую смесь растворяют в 50%-ном этаноле.

Результаты обработки кривых титрования растворов, моделирующих состав сплава-припоя Ag(I)–Pb(II)–Ni(II), представлены в табл. 3. Как видно, предлагаемый метод позволяет определять миллиграммовые содержания компонентов смесей с величиной $s_r \leq 0,1$ и погрешностью, в большинстве случаев не превышающей 7 %.

Анализ полупроводниковых материалов и сплавов

Для анализа полупроводника CdTe точную навеску 0,1 г образца растворяют при нагревании в небольшом избытке конц. HNO₃, добавляют 1 г комплексона III, переводят раствор в мерную колбу емк. 500 мл, добавляют в случае необходимости разб. NH₃ (1:1) до pH 2–3 и доводят объем дистиллированной водой до метки. Аликвотную часть 50 мл раствора титруют потенциометрически раствором 0,0555 М DDTC-Na с индикаторным СУ-Э. Результаты обработки кривых титрования предлагаемым методом в пределах случайной погрешности согласуются с результатами, полученными другими методами (табл. 4).

Для анализа полупроводника CuSe навеску образца 0,065 г растворяют в 3 мл конц. HNO₃, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 1 г KNO₃ и доводят объем дистиллированной водой до метки. Аликвотную часть 20 мл раствора помещают в потенциометрическую ячейку, добавляют несколько капель разб. NH₄OH (1:1) до pH 5,5 и титруют раствором 0,05343 М DDTC-Na. После окончания осаждения Cu(II) раствор подкисляют крепкой HNO₃ до pH 3 и продолжают титрование до завершения осаждения

использования индикаторного Cd-ИСЭ еще и формированием функционально чувствительного слоя Cd(DDTC)₂ на его рабочей поверхности. Наряду с этим на начальной стадии титрования возможно образование пересыщенного раствора, равно как и отсутствие твердой фазы согласно правилу ПР. Наконец, в кислой среде (pH < 5) Hg(II) реагирует с DDTC-ионом ступенчато. Поэтому точки начального участка кривой титрования должны быть исключены из обработки.

Дифференцированное титрование смеси Ag(I)–Pb(II)–Ni(II) раствором DDTC-Na возможно в слабокислом карбамидном буферном растворе (pH 6). При этом последовательно осаждаются соединения AgDDTC, Pb(DDTC)₂, Ni(DDTC)₂ с проявлением трех скачков

Se(DDTC)₄, как в случае модельной смеси. Как видно из табл. 5, величина s_r для Cu и Se не превышает 2%. В результате анализа установлено, что во взятом образце содержится 83,2% полупроводникового материала CuSe вместе с избыточной медью, количество которой превышает стехиометрию соединения CuSe на 13%. Остальную массу анализируемого образца (16,8 %) представляет элементарный углерод. Его присутствие в сплаве объясняется особенностью технологии получения данного полупроводника.

Таблица 3. Результаты анализа модельных растворов смесей ионов ($P = 0,95$)

Аналит	Введено, мг	Найдено, мг	n	s_r	ε , %
Ag	9,21	9,22±0,41	5	0,036	0,1
Cd	11,20	11,48±0,17	5	0,012	2,5
Te	4,49	4,53±0,53	3	0,05	0,9
Cd	3,96	3,5±1,3	3	0,15	-11,6
Hg	6,01	5,8 ± 0,5	4	0,06	-3,7
Te	4,39	4,46 ± 0,09	4	0,012	1,6
Cd	11,2	11,2±0,1	5	0,007	0
Se	1,81	1,73 ± 0,05	5	0,024	-4,4
Cu*	3,18	3,06±0,11	5	0,015	-3,8
Se	1,98	1,95±0,49	5	0,10	-1,5
Cu**	7,78	7,71±0,17	7	0,024	-0,9
Se	4,80	4,8±0,4	6	0	0
Hg	1,53	1,56±0,23	4	0,10	2,0
Se	1,60	1,49±0,22	4	0,09	-6,9
Hg	3,65	3,69±0,11	10	0,05	1,1
Te	0,94	0,90±0,14	8	0,3	-4,4
Cd	1,71	1,63±0,34	7	0,2	-4,6
Ag	3,04	2,84±0,05	10	0,023	-6,6
Pb	10,33	10,25±0,09	10	0,013	-0,8
Ni	0,365	0,362±0,014	8	0,05	-0,8

* Титрование компонентов со сменой pH.

** Титрование компонентов при постоянном pH.

Метод применен также для анализа полупроводникового сплава – твердого раствора теллуридов кадмия и ртути (КРТ) на содержание основных компонентов. Кривые титрования азотнокислого раствора сплава на фоне тартрата калия-натрия или трехзамещенного цитрата калия и NH_4NO_3 любезно предоставлены С.В. Шумар. Результаты обработки по предлагаемому методу данных

титрования в сопоставлении с результатами анализа независимыми

Таблица 4. Результаты анализа сплава CdTe (ДПТ – потенциометрическое диэтилдитиокарбаминатное титрование по реакциям дробного осаждения; ПТ – тот же метод, но титруют сумму Cd(II) и Te(IV) в кислой среде и отдельно Cd(II) в аммиачно-тартратной среде; КТ – кулонометрическое титрование Cd^{2+} и TeO_3^{2-} ионами серебра и ферроцианид-ионами)

Метод анализа	Найдено, % масс.			n	s_r		$n(\text{Te}) / n(\text{Cd})^*$
	Te	Cd	Te + Cd		Te	Cd	
ДПТ	52,9 ± 3,3	45,6 ± 6,8	98,5	3	0,025	0,06	1,02
ПТ	52,9 ± 0,2	47,14 ± 0,14	100,0	6	0,002	0,002	1,00
КТ	52,5 ± 1,5	47,3 ± 2,7	99,8	5	0,025	0,05	0,98

* Мольное соотношение.

методами (гравиметрическое определение Te, роданометрическое определение Hg, комплексонометрическое определение суммы Hg и Cd) показывают (табл. 6), что в случае определения Hg, Te и суммы всех компонентов КРТ они совпа-

Таблица 5. Результаты анализа основного состава полупроводникового селенида меди ($n = 3, P = 0,95$)

Аналит	Найдено, %	s_r	$\frac{n(\text{Cu})}{n(\text{Se})}$
Cu	$39,5 \pm 2,0$	0,02	$1,13 \pm 0,06$
Se	$43,7 \pm 1,1$	0,01	$1,00 \pm 0,03$

Таблица 6. Результаты анализа сплава КРТ предлагаемым (числитель дроби) и независимыми (знаменатель дроби) методами ($P = 0,95$)

Аналит	Найдено, % масс.	n	s_r
Hg	$53,7 \pm 1,4 / 52,5 \pm 1,2$	3/3	0,01/0,01
Cd	$5,6 \pm 0,14 / 8,7 \pm 1,9$	3/5	0,04/0,18
Te	$40,8 \pm 0,2 / 40,0 \pm 1,8$	3/2	0,002/0,005
Hg + Cd + Te	$100,4 \pm 1,6 / 99,2$	—/—	—/—

компонентов сплава равны: $\frac{n(\text{Cd}) + n(\text{Hg})}{n(\text{Te})} = 0,99 \pm \pm 0,02$; $\frac{n(\text{Hg})}{n(\text{Hg}) + n(\text{Cd})} = 0,84 \pm$

$0,01$; $\frac{n(\text{Cd})}{n(\text{Hg})} = 0,16 \pm 0,01$. Тем самым элементный состав твердого раствора КРТ

отвечает соединению $\text{Cd}_{0,16}\text{Hg}_{0,84}\text{Te}$. Найденная масса $m = (44,0 \pm 0,4)$ мг КРТ по среднему значению совпадает с его массой, взятой для анализа в объеме 50 мл титруемого раствора.

Для анализа сплава Pd–Ag–Cu марки 2.119.175 навеску проволочного материала массой 0,05–0,06 г растворяют в 4 мл разб. HNO_3 (1:1) и переводят в мерную колбу емк. 50 мл. Отбирают 10 мл раствора в мерную колбу на 500 мл, добавляют 14 г тартрата калия-натрия, 5 г KNO_3 и доводят объем дистиллированной водой до метки. Аликвотную часть 50 мл раствора (pH 4–5) титруют потенциометрически раствором $5,886 \cdot 10^{-3}$ М DDTC-Na. Для титрования в щелочной среде после введения тартрата калия-натрия раствор доводят до pH 8-9 добавлением аммиака (1:1).

При титровании в кислой среде последовательно осаждаются $\text{Pd}(\text{DDTC})_2$, AgDDTC , $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$. Методом линеаризации обрабатывают участки *AB*, *CD* и *EF* кривой титрования (рис. 13). Скачок потенциала на стадии осаждения Pd(II) (фрагмент *AB*) чрезвычайно слабо выражен вследствие очень близкой растворимости соединений $\text{Pd}(\text{DDTC})_2$ и AgDDTC . Тем не менее, метод линеаризации позволяет и в такой ситуации оценить эквивалентный объем титранта, в то время как на профиле дифференцированной кривой титрования он может быть отнесен к случайному шуму.

При титровании в аммиачно-тартратной среде последовательно осаждаются AgDDTC и $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ с четким проявлением двух скачков на кривой титрования. Катион Pd^{2+} в аммиачной среде связан в очень прочный комплекс и диэтилдитиокарбаминатом не осаждается. Количество Pd, содержащегося в на-

дают в пределах случайных погрешностей. Статистически значимое расхождение результатов определения кадмия объясняется, скорее всего, расчетом эквивалентного объема титранта

по разности двух титрований, что при небольшом его содержании в анализируемом образце приводит к потере точности вычислений. Другим источником погрешностей может быть соосаждение части Cd(II) с Te(IV) по причине близкой растворимости их диэтилдитиокарбаминатов.

Мольные соотношения

веске сплава, находят по разнице в массе навески и суммарным содержанием Ag и Cu по данным титрования.

Как видно из табл. 7, результаты определения Ag предлагаемым и независимыми методами совпадают в пределах доверительных интервалов. Статистически совпадают и результаты определения Cu по данным DDTС-титрования в

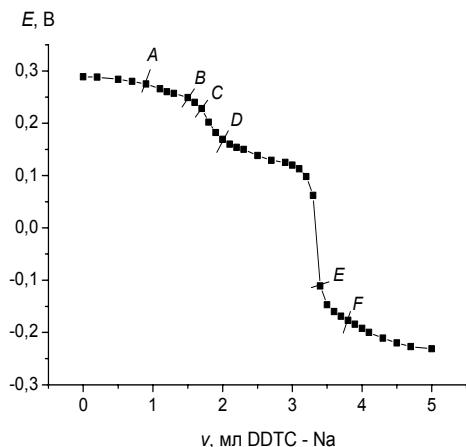


Рис. 13. Кривая титрования 50 мл раствора сплава Pd(II)–Ag(I)–Cu(II) раствором $5,886 \cdot 10^{-3}$ М DDTС-Na в кислой среде (фон 0,1 М $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ + 0,1 М KNO_3 ; pH 4–5; СУ-Э).

щелочной среде с результатами атомно-абсорбционного анализа. В случае DDTС-титрования в кислой среде результаты определения Cu занижены, по-видимому, вследствие частичного соосаждения Cu(II) с Ag(I). Отметим также, что результаты определения Pd по данным титрования в кислой среде и по разности между массой навески анализируемой пробы и суммарным содержанием Ag и Cu, найденным по данным титрования в щелочной среде, хорошо согласуются между собой. Таким образом, правильные результаты анализа получаются, когда Ag(I) и Cu(II) титруют последовательно раствором DDTС-Na в аммиачно-тарtratной среде, а содержание Pd находят по разности массы навески и суммарной массы Ag и Cu. В случае, когда не

обходимо отдельно определить в сплаве только содержание Pd и Ag, корректные результаты можно получить, титруя их ионы раствором DDTС-Na в слабокислой среде. Причем титрование в кислой среде обеспечивает более надежное определение Pd, несмотря на слабо выраженный скачок потенциала на кривой титрования.

Таблица 7. Результаты анализа сплава Pd-Ag-Cu (ПТ1 и ПТ2 – потенциометрическое DDTС-титрование в кислой и щелочной средах соответственно; в фигурных скобках приведена величина s_f)

Аналит	Найдено, % масс. ($P = 0,95$)		
	ПТ1 ($n = 3$)	ПТ2 ($n = 5$)	Независимый метод
Ag	$46,2 \pm 3,1$ {0,027}	$48,5 \pm 2,8$ {0,05}	$48,1 \pm 0,9^*$ {0,05}
Cu	$25,0 \pm 0,7$ {0,011}	$32,3 \pm 1,2$ {0,03}	$33 \pm 4^{**}$ {0,03}
Pd	$20,9 \pm 1,0$ {0,02}	$19,2 \pm 3,0^{***}$ {0,11}	$18,9^{***}$

* Потенциометрическое титрование иодидом в аммиачной среде ($n = 4$).

** Атомно-эмиссионное определение ($n = 3$).

*** По разности определений.

Выводы

1. На базе закона действия масс, уравнений материального баланса и связи дано математическое описание процесса дифференцированного потенциометрического титрования двух и более ионов разного сорта в их смеси по реакциям дробного осаждения с использованием индикаторного электрода, обратимого по иону титранта.

2. Разработан алгоритм численного статистического моделирования (симуляции) кривых рассматриваемого титрования по методу Монте-Карло и составлена программа SIMCURV для его реализации на ЭВМ.

3. Предложен способ использования теоретической модели кривой дифференцированного титрования для преобразования экспериментальной зависимости в линию многофазной регрессии, коэффициенты которой определяют последовательные точки эквивалентности и произведения растворимости образующихся осадков.

4. Разработан алгоритм счета последовательных точек эквивалентности и других параметров титриметрической системы на основе кусочно-линейной анаморфозы кривой титрования и составлена реализующая его компьютерная программа DIFTM в записи на языке Pascal.

5. Предлагаемый метод фрагментарной линейаризации кривой дифференцированного потенциометрического титрования по реакциям дробного осаждения апробирован на симулированных данных диэтилдитиокарбаминатного титрования смесей Ag(I)–Cd(II), Cu(II)–Se(IV), Cd(II)–Hg(II)–Te(IV), кривых титрования модельных растворов смесей Ag(I)–Cd(II), Cd(II)–Te(IV), Hg(II)–Te(IV), Cd(II)–Se(IV), Cu(II)–Se(IV), Hg(II)–Se(IV), Cd(II)–Hg(II)–Te(IV), Ag(I)–Pb(II)–Ni(II) и использован для анализа основного состава полупроводниковых сплавов CdTe, CuSe, твердых растворов теллуридов Cd и Hg, а также технического сплава Pd–Ag–Cu на содержание основных компонентов. Метод позволяет определять миллиграммовые содержания компонентов смесей с относительным стандартным отклонением, не превышающим 30 %, и по точности превосходит метод, основанный на дифференцировании кривой титрования. Нижняя граница определяемых концентраций находится на уровне 10^{-4} М.

6. Методом Монте-Карло спрогнозировано влияние случайной погрешности измерения электродного потенциала и числа рабочих точек титрования на МНК-оценку точки эквивалентности по предлагаемому методу. Установлен линейный характер зависимости интервальной оценки этой точки от погрешности измерения потенциала.

7. Установлено, что при реализации алгоритма счета параметров дифференцированного титрования по предлагаемому методу оценки произведений растворимости методически целесообразно рассматривать как подгоночные коэффициенты при решении основной задачи титрования – определения количества вещества.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. *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 // Журн. аналит. химии. - 2003. - Т. 58, № 4. - С. 342-347.
2. *Марьянов Б.М., Зарубин А.Г., Шумар С.В.* Статистический анализ данных дифференцированного потенциометрического осадительного титрования смеси трех гетеровалентных ионов с помощью линейных характеристик // Журн. аналит. химии. - 2003. - Т.58, № 11. - С. 1126-1132.
3. *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.
4. *Марьянов Б.М., Зарубин А.Г.* Математическая модель процесса дифференцированного потенциометрического титрования двух гетеровалентных ионов в смеси по методу дробного осаждения // «Полифункциональные материалы». - Томск: Изд-во Том. ун-та, 2001. - С. 91-95.
5. *Зарубин А.Г., Марьянов Б.М.* Математическая модель процесса дифференцированного потенциометрического титрования трех гетеровалентных ионов в смеси по реакциям осаждения // Получение и свойства новых неорганических веществ и материалов, диагностика, технологический менеджмент. - Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. - С. 106-108.
6. *Шумар С.В., Марьянов Б.М., Зарубин А.Г., Смирнова В.В.* Дифференцированное потенциометрическое титрование ртути (II) и селена (IV) в их смеси раствором диэтилдитиокарбамата // Вопросы химии и химического материаловедения. - Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. - С. 164-167.
7. *Maryanov B.M., Zarubin A.G.* Usage of straight regression for computer data processing differentiated potentiometric titration of three heterovalent ions by precipitation reactions. // Abstr. European Conference on Analytical Chemistry «EUROANALYSIS-12», - Dortmund, 2002. P1-001. - P.181.
8. *Зарубин А.Г., Смирнова В.В., Шумар С.В.* Модифицированный алгоритм счета параметров осадительного потенциометрического титрования с помощью прямой регрессии // Материалы Российской молодежной науч.-практич. конф./ Под ред. Г.Е. Дунаевского, В.В. Козика. – Томск, 2003. – С. 128-129.
9. *Maryanov B.M., Zarubin A.G., Shumar S.V.* Mathematic modeling and computer proceeding of differential potentiometric precipitation titration curves by straight regression. //8th Scandinavian Symposium on Chemometrics, June 14-18, 2003. Mariehamn, Aland(Finland). - P20.
10. *Шумар С.В., Марьянов Б.М., Смирнова В.В., Зарубин А.Г.* Анализ сплава Pd-Ag-Cu дифференцированным потенциометрическим титрованием // Тез. докл. VII Конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока-2004». Т.1. - Новосибирск: ПУИ Ин-та катализа СО РАН. - С. 291.
11. *Зарубин А.Г., Марьянов Б.М., Гайтова Д.Г.* Определение меди(II) и селена(IV) в их смеси методом потенциометрического титрования раствором ди-

этилдитиокарбамината натрия // Материалы Российской науч.-практич. конф. «Полифункциональные химические материалы и технологии». - Томск: РИО ТГУ, 2004. - С. 149-150.

12. *Попельшикина Н.Н., Зарубин А.Г.* Определение серебра, свинца и никеля при совместном присутствии дифференцированным потенциометрическим титрованием диэтилдитиокарбаматом натрия // Тез. докл. IV Всероссийской студенческой науч.-практич. конф. «Химия и химическая технология в XXI веке». - Томск: Изд-во ТПУ, 2003. С. 88-89.

13. *Зарубин А.Г., Кирьякова Н.Н.* Определение селена и кадмия при совместном присутствии методом потенциометрического титрования // Тез. докл. II региональной студ. науч.-практич. конф. «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск: Изд-во ТПУ, 2001. - С. 56.

14. *Кирьякова Н.Н., Зарубин А.Г., Марьянов Б.М.* Статистическое моделирование кривой потенциометрического титрования смеси трех гетеровалентных ионов по реакциям дробного осаждения // Тез. докл. II Всероссийской студ. науч.-практич. конф. «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». – Томск: Изд-во ТПУ, 2002. – Т.2. - С. 107-108.