

На правах рукописи

Пасека Александра Евгеньевна

**АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЯДА СОЛЕЙ
ДИАЛКИЛДИТИОФОСФОРНЫХ КИСЛОТ В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ
ТИТРОВАНИИ**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2012

Работа выполнена на кафедре аналитической химии ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет», г. Барнаул.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Чеботарёв Виктор Константинович

Официальные оппоненты: Романенко Сергей Владимирович
доктор химических наук, профессор,
Национальный исследовательский Томский
политехнический университет,
заведующий кафедрой экологии и безопасности
жизнедеятельности

Панкратов Алексей Николаевич
доктор химических наук, профессор,
Саратовский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского
профессор кафедры аналитической химии и
химической экологии

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский
Томский государственный университет», кафедра
аналитической химии

Защита состоится 26 сентября 2012 г. в 14 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО НИ ТПУ по адресу: 634050, Томск, ул. Белинского, 53.

Автореферат разослан 26 августа 2012 г.

Ученый секретарь совета
кандидат химических наук,
доцент

Гиндуллина Т.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В качестве реагентов в современной аналитической химии широкое применение находят органические соединения, в частности производные дитиофосфорной кислоты. Такие реагенты образуют с сульфид образующими ионами металлов внутрикомплексные соединения, малорастворимые в воде, обладающие хорошей устойчивостью в кислотах. Выше перечисленные преимущества исследуемых производных повышают эффективность аналитического применения в качестве потенциометрических реагентов и расширяют возможности титриметрии ионов металлов в сложных объектах.

Потенциометрическое титрование известно давно, но широко применяется и в настоящее время в различных лабораториях для стандартного количественного анализа как универсальный, простой, селективный и точный метод. Кроме того, этот метод занимает важное место в исследованиях, направленных на определение констант равновесия различных реакций (констант ионизации, автопротолиза, устойчивости, растворимости), стандартных или формальных окислительно-восстановительных потенциалов и других фундаментальных величин.

Актуальность исследования аналитических возможностей солей диалкилдитиофосфорных кислот в потенциометрическом титровании возрастает с внедрением современных приборов для титрования, представленных на рынке различными фирмами мира. Современные цифровые потенциометрические титраторы расширяют метрологические характеристики существующих методик.

Экспериментальный поиск реагентов и методик, обладающих высокой избирательностью, чувствительностью, точностью и правильностью определений – длительный и трудоемкий процесс, который можно улучшить, сочетая предлагаемый в работе прогноз аналитических возможностей реагентов – титрантов с экспериментом. Расчёты степеней протекания индивидуальных реакций (СП) и двухкомпонентных смесей (СП), позволяют выяснить аналитические возможности известных и новых реагентов. Константы равновесия и степени протекания реакций позволяют предсказывать параметры методики и моделировать эксперимент.

Цель работы - исследовать аналитические возможности алкильных производных дитиофосфорной кислоты в потенциометрическом определении сульфид образующих ионов в модельных системах и апробировать их на реальных объектах.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- рассчитать степени протекания реакций сульфид образующих ионов с диэтил-, дигептил-, дидецилдитиофосфатами калия для выявления возможности потенциометрического титрования ионов $Tl(III)$, $Sb(III,V)$, $Fe(III)$, Pb^{2+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , метрологические характеристики определений, сравнить теоретические и экспериментальные данные;
- установить вид взаимосвязи степеней протекания реакций на границе раствор – осадок и величин скачков потенциала с ионными произведениями диалкилдитиофосфатов металлов;
- экспериментально выявить условия потенциометрического определения ионов $Tl(III)$, $Sb(III, V)$, $Fe(III)$, Pb^{2+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} солями диалкилдитиофосфорных кислот в модельных системах и апробировать их на реальных объектах;
- разработать и подтвердить экспериментально алгоритм определения констант равновесия реакций на границе раствор – осадок методом потенциометрического титрования с использованием индивидуальных степеней протекания реакций.

Научная новизна. Впервые ионы Tl (III), Sb (III, V), Fe (III), Pb²⁺, Sn²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ потенциометрически определены исследуемыми реагентами в кислой среде в сравнении с широко используемыми диалкилдитиокарбаминатами. По индивидуальным степеням протекания реакций солей диалкилдитиофосфорных кислот с исследуемыми ионами оценены чувствительность, точность и избирательность определений исследуемых ионов, расчётные данные подтверждены экспериментом.

Новые аналитические возможности исследуемых реагентов продемонстрированы:

- на индивидуальных титрованиях ионов Tl (III), Sb³⁺, Pb²⁺ диэтилдитиофосфатом калия, Tl (III), Sb (III, V), Fe (III), Pb²⁺, Sn²⁺, Cd²⁺ дигептилдитиофосфатом калия, Fe (III), Pb²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ дидецилдитиофосфатом калия;

- на смесях исследуемых ионов путём расчета степеней протекания реакций двухкомпонентных смесей для оценки мешающего влияния ионов в многокомпонентных смесях.

Для управления избирательностью определений дополнительно оценены возможности применения экстракционных обменных реакций.

Предложено использование зависимости теоретических величин скачков потенциала от величин ионных произведений активных концентраций ионов реагентов и металлов для оценки ионных произведений исследуемых соединений по величинам практических скачков потенциала, подтверждённое экспериментом.

Практическая значимость. Разработанные экспрессные, воспроизводимые, точные методики определения ионов Cu²⁺ в бронзах, латунях, Ag⁺, Cu²⁺ в серебряных сплавах, Fe (III) в дренажных водах потенциометрическим титрованием дигептилдитиофосфатом калия могут быть применены для анализа и контроля производства цветных металлов и сплавов.

Путем использования коэффициента разбавления, градиента титрования и степени протекания индивидуальных реакций на границе раствор – осадок, показана возможность определения ионов, не титрующихся в стандартных условиях, на примерах титрования ионов Cd²⁺ диэтилдитиофосфатом калия, Zn²⁺ дидецилдитиофосфатом калия.

Разработан оригинальный алгоритм потенциометрического определения констант равновесия реакций на границе раствор – осадок с применением степеней протекания индивидуальных реакций, апробированный на определении констант растворимости бромида и роданида серебра и ионных произведениях диэтилдитиокарбаматов никеля и цинка (патент РФ № 2240555).

Основные положения, выносимые на защиту:

- прогнозируемые возможности диэтил-, дигептил- и дидецилдитиофосфатов калия для определения ионов Tl (III), Sb (III, V), Fe (III), Pb²⁺, Sn²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ индивидуально, в модельных системах и реальных объектах потенциометрическим титрованием с использованием степеней протекания реакций на границе раствор – осадок;

- экспериментальные условия индивидуального определения ионов Tl (III), Sb (III, V), Fe (III), Pb²⁺, Sn²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ и в модельных системах исследуемыми реагентами, позволяющие определять ионы металлов с относительной погрешностью до 1,0 и 10,0 %, соответственно;

- методики потенциометрического определения ионов Cu²⁺ в бронзах, латуни, Ag⁺, Cu²⁺ в серебряных сплавах, Fe (III) в дренажных водах без предварительного разделения компонентов смесей дигептилдитиофосфатом калия, работающие в диапазоне концентраций ионов металлов, определяемых индивидуально.

- экспериментально доказанная обратно пропорциональная зависимость величины скачка потенциала и степени протекания реакций на границе раствор – осадок от ионных произведений активных концентраций ионов диалкилдитиофосфатов и металлов, позволяющая оценивать ионные произведения исследуемых соединений.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 20 научных работах, в том числе 3 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, 9 статьях в других периодических изданиях, 6 материалах всероссийских, международных конференций и симпозиумах, 2 патентах РФ.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы представлены на международных, всероссийских, форумах, симпозиумах и конференциях: V - VII международных конференциях «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2008 - 2010), I и II международных конференциях «Техническая химия: от теории к практике» (Пермь, 2008, 2010), II Международном форуме «Аналитика и аналитики» (Воронеж, 2008), V и VI Международных конференциях «Тяжёлые металлы и радионуклиды в окружающей среде» (Семипалатинск, 2008, 2010), международной конференции «Наука и её роль в современном мире» (Караганда, 2010), V Международной конференции «Свиридовские чтения» (Минск, 2010), V международной конференции молодых учёных «Новые технологии и информатизация общества» (Караганда, 2010), XVIII Российской молодежной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2008), IX - XI всероссийских конференциях «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2008 - 2010), всероссийской молодёжной школы – конференции «Химия под знаком «сигма». Исследования, инновации, технологии» (Омск, 2010), всероссийской конференции «Наука и молодёжь: проблемы, поиски, решения» (Новокузнецк, 2010).

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, списка цитируемой литературы, включающего 170 источников. Работа изложена на 143 страницах машинописного текста, содержит 31 рисунок, 36 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулированы актуальность, цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, основные положения, выносимые на защиту.

В **главе 1** представлен литературный обзор по прогнозированию возможности и условий использования реагентов в титриметрических методах анализа, и по применению производных дитиофосфорной кислоты в различных направлениях аналитической химии. Из литературы следует, что производные дитиофосфорной кислоты перспективны как потенциометрические реагенты, вследствие ряда преимуществ, таких как устойчивость к кислотам, восстановительная способность, малая растворимость в воде и устойчивость внутрикомплексных соединений (в.к.с.) с сульфид образующими ионами металлов.

Изучение возможности использования солей диалкилдитиофосфорных кислот в титровании основывалось на расчёте степеней протекания реакций с ионами металлов. В **главе 2** рассчитаны степени протекания индивидуальных реакций (СП) ионов металлов с диэтил-, дигептил- и дидецилдитиофосфатами калия (ДЭ-, ДГ- и ДДДФК) по уравнению Чеботарёва – Краева (1):

$$СП = 100 - \frac{[Me^{m+}]}{C_{Me^{m+}} + m \cdot C_{A^-}} \cdot C_{Me^{m+}}^{-1} \cdot C_{A^-}^{-1} \cdot 100\% \quad (1),$$

где $[Me^{m+}]$ - равновесные концентрации ионов Me^{m+} в точке стехиометричности (т.с.), моль/л, $C_{Me^{m+}}$, C_{A^-} - исходные концентрации ионов металла и регента, моль/л, m - стехиометрический коэффициент химической реакции: $Me^{m+} + m (RO)_2PSS^- = ((RO)_2PSS)_m Me^{m+}_{(ТВ)}$

В табл. 1 приведены литературные значения ионных произведений (ИП) в.к.с. и рассчитанные СП реакций ионов металлов с ДГДТФК. Такие же таблицы составлены и для остальных реагентов.

Для прогнозирования возможности индивидуального титрования использованы два значения СП: 1) **пороговое**, при котором скачок концентраций в конечной точке титрования (к.т.т.) достаточный по величине и погрешность определений не превышает 1,0 %, оно составляет 99,80 % (СП_{пор}); 2) **предельное**, при котором нельзя проводить определения, т.к. скачок исчезает, оно составляет 99,71 % (СП_{пред}).

Ионные произведения дигептилдитиофосфатных комплексов и индивидуальные степени протекания их реакций

MeA_m	HgA ₂ HgA TlA ₃ AgA	PdA ₂ SeA ₄ TeA ₄ BiA ₃	CuA SbA ₃ PbA ₂ InA ₃	SnA ₂ CdA ₂ AsA ₃ GaA ₃	TIA NiA₂ ZnA₂ CoA₂
ИП MeA_m	$3,72 \cdot 10^{-37}$ $2,04 \cdot 10^{-10}$ $1,82 \cdot 10^{-10}$ $8,32 \cdot 10^{-10}$	$5,01 \cdot 10^{-26}$ $8,71 \cdot 10^{-10}$ $7,24 \cdot 10^{-10}$ $5,37 \cdot 10^{-10}$	$7,76 \cdot 10^{-14}$ $2,57 \cdot 10^{-10}$ $3,39 \cdot 10^{-10}$ $2,40 \cdot 10^{-10}$	$4,47 \cdot 10^{-14}$ $5,01 \cdot 10^{-10}$ $1,66 \cdot 10^{-10}$ $1,35 \cdot 10^{-10}$	$2,24 \cdot 10^{-8}$ $9,12 \cdot 10^{-11}$ $1,55 \cdot 10^{-11}$ $6,16 \cdot 10^{-11}$
СП, %	100,0 100,0 100,0* 100,0	100,0 100,0 100,0 100,0	100,0 100,0 99,994 99,993	99,933 99,930 99,89 99,81	99,70 99,60 98,99 98,39

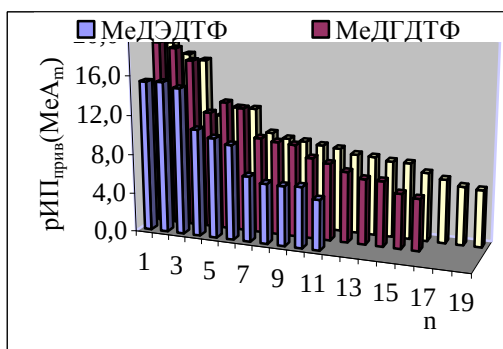
Примечание: *СП > 99,995 ≈ 100,0 %

в.к.с. и СП реакций в ряду исследуемых реагентов, построены гистограммы (рис. 1 а, б). Рис. 1 а отражает общую тенденцию: увеличение устойчивости в.к.с. и количества индивидуально определяемых ионов. Однако устойчивость в.к.с. ионов, стоящих в начале ряда ($n < 9$) увеличивается от диэтил- к дигептилдитиофосфатам, и незначительно уменьшается у дидецилдитиофосфатных комплексов.

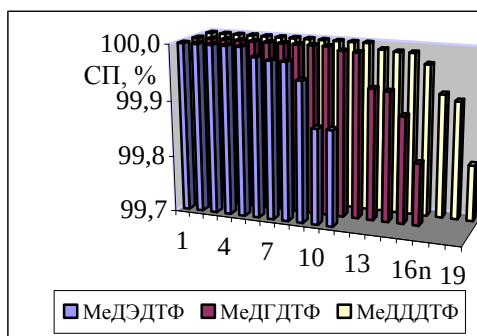
Таким же образом изменяется чувствительность индивидуально определяемых ионов начала ряда последовательности, что можно проследить по теоретически рассчитанным минимальным концентрациям ионов $П^{3+}$ в табл. 2. А для ионов второй половины ряда ($n \geq 9$) устойчивость в.к.с. в ряду реагентов продолжает увеличиваться, что приводит к последовательному уменьшению минимальных определяемых концентраций ионов металлов, например, Pb^{2+} , Sb^{3+} , рассчитанных по уравнению (2):

$$C_{Me^{m+}}^{мин.} = C_{Me^{m+}, A^-} / (0,002 - \frac{m C_{Me^{m+}, A^-}}{C_{A^-}}) \quad (2).$$

Таблица 1 На основании анализа данных табл. 1 ДГДТФК возможно индивидуальное определение 16 ионов металлов, значения, СП реакций которых выше порогового значения. Жирным шрифтом в табл. 1 выделены ионы, не титрующиеся ДГДТФК в стандартных условиях, т.к. значения их СП < СП_{пор}. В результате сравнения значений ИП



а)



б)

Рис. 1. Влияние числа атомов углерода в радикале реагента на рИП комплексов, СП реакций и количество индивидуально определяемых ионов металлов

Таблица 2
Расчётные минимальные концентрации определяемых ионов

Опред. ион	реагент		
	ДЭДФК	ДГДФК	ДДДФК
	$C_{Me^{m+}}^{мин.}, \text{мкг/мл}$		
Tl^{3+}	0,317	0,0521	0,292
Pb^{2+}	$4,64 \cdot 10^2$	$1,50 \cdot 10^2$	$1,03 \cdot 10^2$
Sb^{3+}	$5,30 \cdot 10^2$	35,3	22,0
Sn^{2+}	-	$3,62 \cdot 10^2$	$1,77 \cdot 10^2$
Cd^{2+}	-	$3,57 \cdot 10^2$	$1,77 \cdot 10^2$
Ni^{2+}	-	-	$3,67 \cdot 10^2$

Прочерки в таблице означают, что эти ионы не определяются данными реагентами, т.к. значения их СП реакции меньше порогового.

Рис. 1 б на качественном уровне показывает увеличение точности индивидуально определяемых ионов в ряду исследуемых реагентов при приближении СП реакции к 100 %.

Для оценки избирательности титрования ионов в смесях и возможности титрования двух- и многокомпонентных смесей веществ рассчитаны ряды последовательности протекания реакций ионов металлов с исследуемыми реагентами. Ряды последовательности протекания реакций ионов:

$Hg^{2+}-Hg_2^{2+}-Ag^+-Tl^{3+}-Cu^+-Pd^{2+}-Bi^{3+}-Te(IV)-Sb^{3+}-Pb^{2+}-Se(IV)$ с ДЭДФК;

← уменьшение устойчивости в.к.с. →

$Hg^{2+}-Hg_2^{2+}-Ag^+-Pd^{2+}-Cu^+-Tl^{3+}-Se(IV)-Te(IV)-Bi^{3+}-Pb^{2+}-Sb^{3+}-In^{3+}-Sn^{2+}-Cd^{2+}-As^{3+}-Ga^{3+}$ с ДГДФК;
 $Hg^{2+}-Hg_2^{2+}-Ag^+-Pd^{2+}-Cu^+-Tl^{3+}-Se(IV)-Bi^{3+}-Tl^+-Te(IV)-Pb^{2+}-Sb^{3+}-In^{3+}-Cd^{2+}-Sn^{2+}-As^{3+}-Ni^{2+}-Ga^{3+}-Co^{2+}$ с ДДДФК.

При переходе от ДЭДФК к ДДДФК длина ряда последовательности протекания реакций увеличивается. Это обусловлено ростом величины заряда на атоме серы в связи с усилением индуктивных эффектов заместителей, приводящее к увеличению числа образующихся внутрикомплексных соединений. Однако происходит снижение избирательности определений. Из 10 пар ионов ряда с ДЭДФ-ионами с двумя скачками потенциала по прогнозу титруются 4 пары. В рядах последовательности с ДГДФК и ДДДФК из 15-ти и 18-ти пар ионов, соответственно, с двумя скачками потенциала титруются только 4 пары из каждого.

Для расчёта степеней протекания реакций двухкомпонентных смесей (СП), полученные ряды последовательности расположили в вертикальных и

горизонтальных рядах таблиц. Для каждого катиона вертикального ряда рассчитали степени протекания двухкомпонентной смеси с каждым катионом горизонтального ряда с используемыми реагентами по уравнению (3) и получили таблицы, подобные табл. 3:

$$СП' = 100 - \text{ИП}_{\text{Me}_1\text{A}_m} \cdot \text{ИП}_{\text{Me}_2\text{A}_n}^{\frac{m}{n}} \cdot C_{\text{Me}_1^{m+}}^{-1} \cdot C_{\text{Me}_2^{n+}}^{\frac{m}{n}} \cdot V_{(\text{Me}_1^{m+} + \text{Me}_2^{n+})}^{\frac{m-n}{n}} (V_{(\text{Me}_1^{m+} + \text{Me}_2^{n+})} + V_{\text{A}^-})^{\frac{n-m}{n}} 100\% \quad (3),$$

где $\text{ИП}_{\text{Me}_1\text{A}_m}$, $\text{ИП}_{\text{Me}_2\text{A}_n}$ - ионные произведения внутрикомплексных соединений, $C_{\text{Me}_1^{m+}}$, $C_{\text{Me}_2^{n+}}$ - исходные концентрации ионов Me_1^{m+} , Me_2^{n+} , моль/л; $V_{(\text{Me}_1^{m+} + \text{Me}_2^{n+})}$ - объем определяемых компонентов, мл; $V_{\text{A}^-} = m \cdot V_{(\text{Me}_2^{n+} + \text{Me}_1^{m+})}$ - объем раствора реагента на момент реакции со вторым определяемым компонентом, мл; m , n - стехиометрические коэффициенты в реакциях.

Таблица 3

Степени протекания реакций двухкомпонентных смесей сульфид образующих ионов с дигептилдитиофосфатом калия (фрагмент)

Ионы	Hg ^(II)	Hg ^(I)	Ag ⁺	Pd ²⁺	Cu ⁺	Tl ^(III)	Se ^(IV)	Bi ³⁺	Pb ²⁺	Sb ³⁺	Sn ²⁺	Cd ²⁺
Hg ^(II)		70,20	99,98	100,0'	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Hg ^(I)	70,20		97,55	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Ag ⁺	99,98	97,55		99,98	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Pd ²⁺	100,0	100,0	99,98		72,27	89,55	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Cu ⁺	100,0	100,0	100,0	72,27		53,11	99,87	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Tl ^(III)	100,0	100,0	100,0	89,55	53,11		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Se ^(IV)	100,0	100,0	100,0	100,0	99,87	100,0		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Bi ³⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0		100,0	100,0	100,0	100,0
Pb ²⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0		43,84	99,92	99,93
Sb ³⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	43,84		100,0	100,0
Sn ²⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,92	100,0		10,78
Cd ²⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,93	100,0	10,78	

Примечание: СП' > 99,995 % = 100,0' %

По данным табл. 3, например, определению ионов Ag⁺ дигептилдитиофосфатом калия по прогнозу мешают только ионы Hg (I) (СП' = 97,55 %). С остальными ионами ряда ионы Ag⁺ могут титроваться в двухкомпонентных смесях с двумя скачками титрования. Аналогично оценивали избирательность остальных ионов ряда последовательности. Согласно табл. 3 возможны титрования 106 двухкомпонентных смесей, например, Ag⁺ - Cu⁺, (Pb²⁺ - Cd²⁺) и т.д. Возможны титрования трёхкомпонентных смесей: Ag⁺ - Cu⁺ - Pb²⁺ и т.д. (всего 374 сочетания); четырёхкомпонентных смесей: Ag⁺ - Cu⁺ - Pb²⁺ - Cd²⁺ и т.д. (всего 754 сочетания); пятикомпонентных смесей: Hg (II) - Ag⁺ - Tl (III) - Pb²⁺ - Sn²⁺ и т.д. (всего 855 сочетаний); 529-шести-, 162-семи-, 19-восьмикомпонентных смесей. Девятикомпонентные смеси ДГДФК оттитровать нельзя, так как ни один из восьмью компонентов восьмикомпонентной смеси не титруется с девятым компонентом из ряда последовательности (СП' < 99,40 %). При титровании смесей, содержащих более пяти компонентов, резко возрастает ионная сила раствора,

приводящая к уменьшению скачков потенциала, поэтому такие смеси можно оттитровать только при определенном (оптимальном) соотношении компонентов.

Для расчёта условий титрования двухкомпонентных смесей и оценки мешающего влияния ионов в многокомпонентных системах из уравнения (3) выведена формула предельного соотношения концентраций ионов металлов в двухкомпонентных

$$\text{смесях: } \frac{C_{Me_1^{m+}}}{C_{Me_2^{n+}}^{\frac{m}{n}}} = 166,67 \cdot \text{ИП}_{Me_1A_m} \text{ИП}_{Me_2A_n}^{\frac{n}{m}} V_{(Me_1^{m+}+Me_2^{n+})}^{\frac{m-n}{n}} (V_{A^{p-}})^{\frac{n-m}{n}} \quad (4).$$

Предельное соотношение концентраций определяемых ионов зависит от ИП, образующихся мало растворимых в.к.с. и может быть рассчитано для ионов с одинаковыми зарядами ($m=n$), титрующихся индивидуально реагентом и имеющих СП' > 99,40 %. В табл. 4 приведены расчётные предельные соотношения концентраций некоторых ионов, титрующихся с двумя скачками, исследуемыми реагентами.

Таблица 4
Расчётные предельные соотношения концентраций некоторых ионов металлов в двухкомпонентных смесях

$Me_1^{m+} : Me_2^{n+}$	$\frac{C_{Me_1^{m+}}}{C_{Me_2^{n+}}^{\frac{m}{n}}}$		
	ДЭДФ	ДГДФ	ДДДФ
$Ag^+ : Cu^+$	1 : 308	1 : 56	1 : 269
$Pb^{2+} : Cd^{2+}$	-	1 : 9	2 : 1
$Cd^{2+} : Ni^{2+}$	-	-	1 : 2
$Bi^{3+} : Sb^{3+}$	3 : 1	1 : 287	1 : 2

Для более точной оценки мешающего влияния ионов металлов в двухкомпонентных смесях выведено уравнение расчёта объёма реагента, пошедшего на титрование первого определяемого компонента:

$$V_{A^{p-}} = (m - 10,00 \cdot m \cdot C_{ост.}(Me^{m+})) / (m \cdot C_{ост.}(Me^{m+}) + p \cdot C_{A^{p-}}) \quad (5),$$

где $V_{A^{p-}}$ – объём титранта, пошедшего на титрование 1-го определяемого компонента на момент реакции со 2-м определяемым компонентом, мл; $C_{ост.}(Me^{m+})$ – остаточная молярная концентрация 1-го определяемого компонента на момент реакции со 2-м определяемым компонентом, моль/л; $C_{A^{p-}}$ – молярная концентрация титранта, моль/л; m и p – заряды первого определяемого иона и титранта. Остаточная молярная концентрация 1-го определяемого компонента рассчитывается из константы равновесия реакции. Проведённые расчёты показали, что значения $V_{A^{p-}}$ оказывают существенное влияние на СП' при остаточной молярной концентрации 1-го определяемого компонента больше 10^{-4} моль/л.

Для потенциометрических титрований ионов металлов выбраны индикаторные электроды из материалов, ионы которых образуют наиболее прочные соединения с алкильными производными дитиофосфорной кислоты. Это электроды из металлов, например Hg, Ag, Pd, платиновый окислительно-восстановительный электрод. Рассмотрены электрохимические системы и реакции, протекающие на таких электродах и причины, возникновения скачков потенциала.

Рассмотрена возможность использования солей диалкилдитиофосфорной кислоты в экстракционном разделении и концентрировании, с последующим

спектрофотометрическим определением. Избирательность экстракционных разделений и определений в.к.с. можно оценить, рассчитав степень протекания обменной экстракционной реакции $mM_I^{n+} + nM_{II}R_{m(o)} = mM_I R_{n(o)} + nM_{II}^{m+}$ по уравнению (6):

$$C = \frac{K_{ex} \cdot 100\%}{K_{ex} + 1} = \frac{\frac{ИП_{M_{II}R_m}^n \cdot K_{DM_{I}R_n}^m \cdot 100\%}{ИП_{M_I R_n}^m \cdot K_{DM_{II}R_m}^n}}{\frac{ИП_{M_{II}R_m}^n \cdot K_{DM_{I}R_n}^m}{ИП_{M_I R_n}^m \cdot K_{DM_{II}R_m}^n} + 1} \quad (6),$$

где C – степень протекания обменной экстракционной реакции, %; $ИП_{M_I R_n}$, $ИП_{M_{II} R_m}$ – ионные произведения малорастворимых соединений ($ИП_{M_I R_n} = [M_I^{n+}][R]^{-n}$); $K_{DM_{I}R_n}$, $K_{DM_{II}R_m}$ – константы распределения комплексов; m , n – стехиометрические коэффициенты реакции экстракционного обмена.

Для прогноза возможностей обменных экстракционных реакций диалкилдитиофосфатов использована таблица 5, в которой по горизонтали расположены комплексы обменного экстракционного ряда, соответствующего ряду последовательности протекания реакций ионов металлов с солями диалкилдитиофосфорной кислоты, а по вертикали ионы металлов в таком же порядке. Степени протекания обменных экстракционных реакций ионов вертикального ряда с каждым комплексом горизонтального ряда рассчитаны в первом приближении по уравнению Н.А. Тананаева: $C = K_{об} \cdot 100 \% / (K_{об} + 1)$, где $K_{об}$ – константа обменной реакции перехода менее прочного комплексного соединения в более прочное, рассчитываемая по уравнению: $K_{об} = ИП_{M_{II}R_m}^n / ИП_{M_I R_n}^m$.

Прочерки в табл. 5 показывают, что ионы металлов, стоящие по вертикали, не могут вытеснить ионы из более устойчивых комплексов экстракционного обменного ряда диэтилдитиофосфатов. Например, ионы Ag^+ не экстрагируются комплексами ДЭДФHg (II, I), т.к. ДЭДФAg менее прочный комплекс и стоит в ряду устойчивости правее комплексов ДЭДФHg (II, I). Горизонтальный ряд таблицы даёт полную информацию о возможности участия каждого иона вертикального ряда в обменной экстракции. Например, для определения ионов Hg (II) можно использовать комплексы ДЭДФHg (I), Tl (III), Cu (I) и др. из экстракционного ряда со значениями $C > 99,0 \%$. Но лучше экстрагировать ДЭДФHg (I), т.к. другие ионы из обменного ряда, присутствующие в исследуемом растворе, не будут извлекаться этим комплексом поскольку менее устойчивы. Ионы, стоящие перед экстрагируемым, будут извлекаться вместе с ним, и мешать его отделению. А комплексы, стоящие в обменном ряду после экстрагируемого иона со значением $C > 99,00 \%$ можно использовать в качестве экстрагентов. Аналогичные расчёты и рассуждения проведены в отношении ДГДФК и ДДДФК.

Избирательность экстракционных определений и разделений ионов металлов в смесях можно повысить, используя последовательно бесцветные комплексы, например, ДЭДФAg (I), Pb (II), Tl (I), Zn (II) в органическом растворителе. Экстрагент необходимо подбирать соответственно составу анализируемого объекта.

Таблица 5

Степени протекания обменно-экстракционных реакций с диэтилдитиофосфатными комплексами

комплекс ион	HgR ₂	Hg ₂ R ₂	AgR	TlR ₃	CuR	PdR ₂	BiR ₃	TeR ₄	SbR ₃	PbR ₂	SeR ₄	InR ₃	SnR ₂	CdR ₂	TlR	AsR ₃
Hg ²⁺		100,0	91,48	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Hg ₂ ²⁺	-		71,97	100,0	99,97	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Ag ⁺	-	-		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Tl ³⁺	-	-	-		99,12	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Cu ⁺	-	-	-	-		91,45	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Pd ²⁺	-	-	-	-	-		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Bi ³⁺	-	-	-	-	-	-		100,0	98,29	99,85	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Te ^(IV)	-	-	-	-	-	-	-		67,67	30,38	99,99	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Sb ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-		16,61	100,0	100,0	100,0	100,0	99,98	100,0
Pb ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-		100,0	100,0	99,96	99,98	99,82	100,0
Se ^(IV)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		100,0	99,66	99,85	92,10	100,0
In ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		11,19	30,25	3,05	98,64
Sn ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		60,16	16,58	100,0
Cd ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		11,66	99,97
Tl ⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		99,96

В главе 3 приведены результаты индивидуальных потенциометрических титрований ионов Tl^{3+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Sb^{3+} , $Sb(V)$, Sn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , определены границы интервалов pH и диапазон определяемых концентраций исследуемых ионов с относительной погрешностью до 1,0 % (табл. 6, 7).

Таблица 6

Границы интервалов C_{H^+} и pH определяемых ионов металлов

опред. ион	реагент		
	$(C_2H_5O)_2PSS^-$	$(C_7H_{15}O)_2PSS^-$	$(C_{10}H_{21}O)_2PSS^-$
	границы интервалов pH (C_{H^+} , моль/л)		
Tl^{3+}	(0,56 M – 0,2 M) HNO_3	(1,00 M – 0,14 M) HNO_3	-
Pb^{2+}	0,14 M HNO_3 – 5,43	0,60 M HNO_3 - 5,52	0,30 M HCl – 5,18
Sb^{3+}	1,75 M HCl – 1,09	2,0 M HCl - 1,6	-
$Sb(V)$	-	(6,24 M - 4,87 M) HCl	-
Sn^{2+}	-	0,20 M HCl – 2,00	-
Cd^{2+}	-	1,30 – 8,15	-
Fe^{3+}	-	0,51 M HCl – 3,36	1,09 – 2,76
Ni^{2+}	-	-	2,43 – 8,69
Zn^{2+}	-	-	1,33 – 8,03*

Примечание: * интервал pH определён в нестандартных условиях.

Сравнение интервалов pH ионов Tl^{3+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Sb^{3+} в ряду исследуемых реагентов показывает, что наиболее широкие границы наблюдаются при титровании дигептилдитиофосфатом калия, что объясняется большей устойчивостью реагента и его в.к.с. к кислым средам.

Таблица 7

Диапазон определяемых концентраций ионов металлов, значения показателей правильности и повторяемости ($P = 0,95$)

опред. ион	реагент								
	$(C_2H_5O)_2PSS^-$			$(C_7H_{15}O)_2PSS^-$			$(C_{10}H_{21}O)_2PSS^-$		
	$C_{Me^{m+}}$, мкг/мл	S_r , %	$\pm\delta$, %	$C_{Me^{m+}}$, мкг/мл	S_r , %	$\pm\delta$, %	$C_{Me^{m+}}$, мкг/мл	S_r , %	$\pm\delta$, %
Tl^{3+}	131 – 1,22·10 ³	0,2	0,3	20,0 – 1,30·10 ³	0,2	0,2	-	-	-
Pb^{2+}	369 – 1,33·10 ³	0,4	0,5	113 – 1,41·10 ³	0,3	0,3	129 – 1,12·10 ³	0,4	0,4
Sb^{3+}	475 – 952	0,2	0,4	79,4 – 1,01·10 ³	0,4	0,6	-	-	-
$Sb(V)$	-	-	-	310 – 362	0,6	1,0	-	-	-
Sn^{2+}	-	-	-	114 – 1,94·10 ³	0,3	0,4	-	-	-
Cd^{2+}	-	-	-	121 – 1,36·10 ³	0,3	0,4	-	-	-
Fe^{3+}	-	-	-	18,0 – 271	0,4	0,5	14,8 – 319	0,4	0,4
Ni^{2+}	-	-	-	-	-	-	61,3 – 735	0,2	0,2

Характер изменения нижней границы найденного диапазона концентраций ионов металлов совпадает с теоретически рассчитанными минимальными концентрациями (чувствительностью) определяемых ионов (см. табл. 2). Несовпадение экспериментально полученных минимальных концентраций с

расчётными возможно в связи с несовпадением с условиями определения ионных произведений и применением нестандартных условий титрования.

Используя зависимость значения $СП_{пред}$ от коэффициента разбавления и градиента титрования, определены ионы Cd^{2+} ДЭДФК и Zn^{2+} ДДДФК, не титрующиеся в стандартных условиях, т.к. их СП составляют 97,83 и 99,77 %, соответственно. Уменьшив коэффициент разбавления, и увеличив градиент титрования, добились появления скачка потенциала (табл. 8).

Таблица 8

Результаты и условия определения ионов, не титрующихся в стандартных условиях

опред. ион	f	grad, %	введено, мг	найденно		ΔE , мВ
				$\bar{m} \pm \delta$, мг	S_r	
Cd^{2+}	1,9	43,7	10,4	$10,5 \pm 0,7$	0,03	46
Zn^{2+}	1,1	19,1	3,26	$3,27 \pm 0,05$	0,006	18

Для проверки теоретических расчётов о возможности и избирательности определений ионов металлов в многокомпонентных системах проведены потенциометрические титрования 35 двухкомпонентных смесей, 4-х трёхкомпонентных и 1-й четырёхкомпонентной смеси. Большинство смесей ионов титруются в соответствии с теоретическим прогнозом. Первыми титруются ионы с меньшим значением ИП, образующихся комплексов. При титровании двух- и многокомпонентных смесей наблюдаются общие закономерности: 1) резкое уменьшение скачка потенциала первого определяемого иона в смесях по сравнению с индивидуальным титрованием, обусловленное резко уменьшающейся концентрацией ионов реагента, вследствие взаимодействия с ионами второго определяемого компонента; 2) увеличение погрешности определения ионов в смесях обусловленное усилением сорбционных процессов.

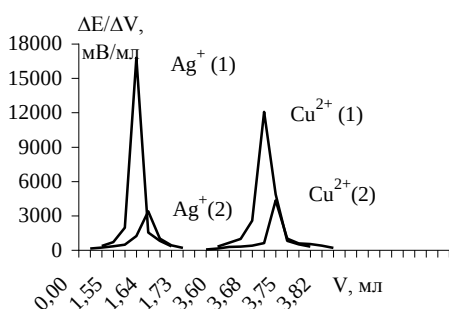


Рис. 2. Кривые индивидуальных (1) титрований 20,0 мл раствора ионов Ag^+ ($3,716 \cdot 10^{-3}$ М) и Cu^{2+} ($2,401 \cdot 10^{-3}$ М) и их смеси (2) ДГДФК ($4,627 \cdot 10^{-2}$ М)

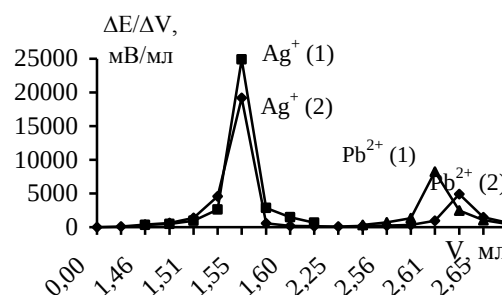


Рис. 3. Кривые индивидуальных (1) титрований 20,0 мл раствора ионов Ag^+ ($3,667 \cdot 10^{-3}$ М) и Pb^{2+} ($1,236 \cdot 10^{-3}$ М) и их смеси (2) ДГДФК ($4,730 \cdot 10^{-2}$ М)

Рис. 2 - 5 иллюстрируют соответствие теоретического прогноза (табл. 3) дифференциальным кривым определения ионов металлов в смесях с индикаторным электродом из серебра и хлорид серебряным электродом сравнения. Титрования смесей проводили в области пересечения границ рН индивидуально определяемых ионов.

Системы $\text{Ag}^+ - \text{Cu}^{2+}$, $\text{Ag}^+ - \text{Pb}^{2+}$ (рис. 2, 3) титровались с двумя скачками потенциала, первый скачок соответствовал аналитическому сигналу ионов Ag^+ , второй – Cu^{2+} и Pb^{2+} , соответственно. При титровании смеси $\text{Pb}^{2+} - \text{Sb}^{3+}$ ДГДФК (рис. 4) наблюдается суммарный скачок потенциала (кривая 2), т.е. эти ионы мешают определению друг друга, что соответствует теоретическому расчёту. На кривых титрования смесей (рис. 2, 3, 5) наблюдается смещение скачков потенциала, обусловленное адсорбцией анионов реагента на осадках в.к.с., тем не менее, погрешность определения ионов количественная (табл. 9). В расчётах использовали $V_{\text{к.т.}}$, определённый по точке перегиба интегральной кривой в случае симметричных кривых титрования, а при несимметричных кривых - по второй производной d^2E/dV^2 .

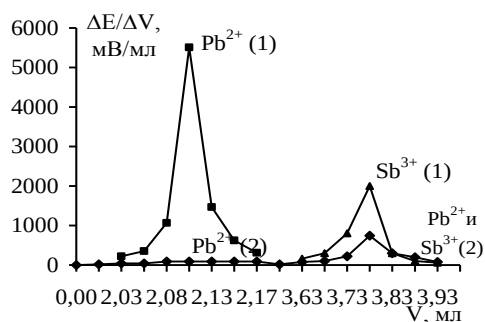


Рис. 4. Кривые индивидуальных (1) титрований 20,0 мл раствора ионов Pb^{2+} ($2,472 \cdot 10^{-3}$ М) и Sb^{3+} ($1,305 \cdot 10^{-3}$ М) и их смеси (2) ДГДФК (0,04730 М)

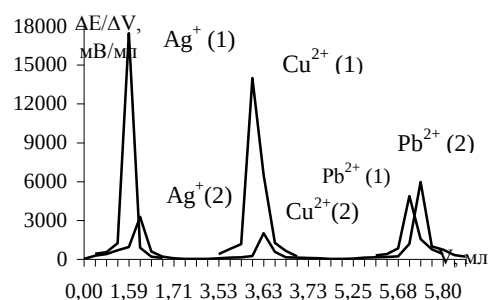


Рис. 5. Кривые индивидуальных (1) титрований 20,0 мл раствора ионов Ag^+ ($3,716 \cdot 10^{-3}$ М), Cu^{2+} ($2,401 \cdot 10^{-3}$ М), Pb^{2+} ($2,472 \cdot 10^{-3}$ М) и их смеси (2) ДГДФК (0,04730 М)

Таблица 9

Оценка правильности определения ионов в смесях ДГДФК ($n = 4$, $P = 0,95$)

опред. ионы	введено, мг	найденно ($\bar{m} \pm \delta$), мг	найденно, %	ΔE , мВ
Ag^+	8,02	$8,03 \pm 0,05$	100,12	504
Cu^{2+}	3,05	$3,06 \pm 0,01$	100,33	362
$\text{Ag}^+ + \text{Cu}^{2+}$	8,02	$8,16 \pm 0,03$	101,75	102
	3,05	$3,07 \pm 0,02$	100,66	217
Pb^{2+}	5,12	$5,14 \pm 0,04$	100,39	164
$\text{Ag}^+ + \text{Pb}^{2+}$	7,91	$7,92 \pm 0,02$	100,13	400
	5,12	$5,30 \pm 0,06$	103,52	110
$\text{Ag}^+ + \text{Cu}^{2+} + \text{Pb}^{2+}$	8,02	$8,17 \pm 0,08$	101,87	98
	3,05	$3,04 \pm 0,02$	99,67	32
	10,24	$10,30 \pm 0,07$	100,58	298

Исследовано влияние соотношения концентраций ионов металлов определяемых ДЭДФК на величины скачков потенциала в двухкомпонентных смесях (табл. 10). При увеличении концентрации второго компонента смеси величина первого скачка потенциала уменьшается, но достигнуть полного исчезновения первого скачка не удалось, т.к. разность рИП комплексов исследуемых ионов металлов большая.

Определён состав внутрикомплексных соединений ионов Pb^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} с производными дитиофосфорной кислоты - Me^{n+}R_n . Взаимодействие ионов Ti^{3+} ,

Fe^{3+} , Sb(V) с реагентами осложнено окислительно-восстановительной реакцией с образованием дисульфида реагента и комплексов TlR , FeR_2 , SbR_3 .

Таблица 10

Влияние соотношения концентраций ионов металлов, определяемых ДЭДФК, на величины скачков потенциала

система: $\text{Me}_1^{m+} : \text{Me}_2^{n+}$	$C_{\text{Me}_1^{m+}} / C_{\text{Me}_2^{n+}}$	ΔE , мВ	
		Me_1^{m+}	Me_2^{n+}
$\text{Tl}^{3+} - \text{Pb}^{2+}$	1:1	299	31
	1:3	261	26
	1:5	219	22
	1:14	172	18
$\text{Hg}^{2+} - \text{Tl}^{3+}$	1:3	298	96
	1:6	221	78
	1:10	201	65
$\text{Hg}^{2+} - \text{Pb}^{2+}$	1:1	305	29
	1:9	265	19
$\text{Ag}^+ - \text{Cu}^{2+}$	1:1,5	149	97
	1:3,0	100	83
$\text{Ag}^+ - \text{Bi}^{3+}$	1:1,1	160	71
	1:1,3	140	51
	1:1,5	120	38

В главе 4 спрогнозированы аналитические возможности использования солей диалкилдитиофосфорной кислоты в анализе сплавов, электролитов, объектов окружающей среды. Представлены практические результаты определения ионов Cu^{2+} , Ag^+ , Fe^{3+} в сплавах и дренажном растворе Урского хвостохранилища (Кемеровская обл.) без предварительного разделения компонентов анализируемого объекта.

Таблица 11

Результаты титрования ионов меди (II) в бронзах и латуни ($n = 3$, $P = 0,95$)

$m_{\text{спл}}, \text{г}$	сплав	$\omega_{\text{Cu}}^{\text{ист.}}, \%$	$\bar{C}_{\text{Cu}} \pm \delta$, моль/л (ДЭДФК)	$\bar{C}_{\text{Cu}} \pm \delta$, моль/л (метод ГОСТа)	ДЭДФК		метод ГОСТа	
					$\bar{\omega}_{\text{эл.}} \pm \delta, \%$	S_r	$\bar{\omega}_{\text{эл.}} \pm \delta, \%$	S_r
1,5351	бронза 192*	95,52	$0,0463 \pm 0,0002$	$0,0465 \pm 0,0002$	$95,7 \pm 0,6$	0,003	96 ± 2	0,007
0,4150	алюм. бронза*	85,85	$0,0225 \pm 0,0002$	$0,0225 \pm 0,0002$	$86,0 \pm 0,6$	0,003	$86,1 \pm 0,9$	0,004
0,7882	латунь 221	50,48	$0,0251 \pm 0,0002$	$0,0250 \pm 0,0002$	$50,5 \pm 0,3$	0,002	$50,5 \pm 0,3$	0,002

Примечание: * - стандартные образцы

Для проверки правильности разработанных методик проведены потенциометрические титрования стандартных образцов: алюминиевой бронзы, бронзы 192 (табл. 11). Результаты определения методом ГОСТа (визуальное йодометрическое титрование) хорошо согласуются с данными потенциометрического титрования ДЭДФК. Относительная погрешность

определения ионов меди в стандартных образцах ДГДФК не превышала 1,00 %.

Разработана методика потенциометрического титрования ионов Ag^+ и Cu^{2+} в серебряных сплавах ДГДФК на электроде из серебра с использованием хлорид серебряного электрода сравнения на пересечении границ рН индивидуально определяемых ионов. Результаты совместного определения ионов Ag^+ и Cu^{2+} ДГДФК и методами ГОСТа (16321.1 – 70, 16883.2 – 71), имели хорошую сходимость (табл. 12). Правильность методики дополнительно оценена способом добавок (табл. 13). Относительная погрешность определения ионов в серебряных сплавах соответствовала таковой в добавке.

Таблица 12

Результаты определения серебряных сплавов ($n = 3$, $P = 0,95$)

№ сплава	элемент	ДГДФК		методами ГОСТа	
		$\varpi_{\text{эл.}} \pm \delta, \%$	S_r	$\varpi_{\text{эл.}} \pm \delta, \%$	S_r
1	Ag	$50,0 \pm 0,5$	0,006	$49,7 \pm 0,6$	0,005
	Cu	$48,9 \pm 0,3$	0,003	$48,9 \pm 0,3$	0,002
2	Ag	73 ± 2	0,01	$73,8 \pm 0,6$	0,003
	Cu	$25,9 \pm 0,8$	0,01	$26,1 \pm 0,4$	0,006

Таблица 13

Оценка правильности результатов определения серебряных сплавов ДГДФК способом добавок ($n = 3$, $P = 0,95$)

№ сплава	элемент	заданная $C_{\text{эл.}}^{\text{ст.}}, \text{моль/л}$	$\bar{C}_{\Sigma} \pm \delta, \text{моль/л}$	$\bar{C}_{\text{ст.}} \pm \delta, \text{моль/л}$	$\Delta_{\text{эл.}}^1, \%$
1	Ag	0,05040	$0,07145 \pm 0,00004$	$0,05046 \pm 0,00003$	100,12
	Cu	0,04820	$0,0832 \pm 0,0001$	$0,0483 \pm 0,0002$	100,21
2	Ag	0,05040	$0,0804 \pm 0,0006$	$0,0505 \pm 0,0001$	100,20
	Cu	0,04820	$0,0663 \pm 0,0005$	$0,0483 \pm 0,0001$	100,21

Примечание: $\Delta_{\text{эл.}}^1$ – степень близости результата заданному значению, %

одинаковыми степенями окисления (рис. 6) и подтверждён практическими титрованиями ионов металлов.

Предложено использовать, статистически обработанные с применением линейной регрессии, теоретические зависимости аналитического сигнала от

Предлагаемая потенциометрическая методика определения ионов Ag^+ , Cu^{2+} в серебряных сплавах ДГДФК по результатам сравнима с методиками ГОСТа, но более экспрессная и менее трудозатратная, позволяет определять ионы в одной пробе, одним реагентом. Погрешности определения ионов в объектах составляли от 0,1 до 2,0 %, что соответствует требованиям потенциометрических титрований.

В табл. 14 приведены результаты титрования ионов железа (III) в дренажных водах Урского хвостохранилища. Результаты потенциометрического титрования ионов железа ДГДФК хорошо согласуются с результатами капиллярного электрофореза (Капель 103Р, фирма «Люмекс»).

В главе 5 показана линейная зависимость величин теоретических скачков потенциала от рИП в.к.с., выявленная в результате анализа теоретических кривых потенциометрических титрований ионов металлов исследуемыми реагентами. Линейный характер зависимости наблюдается для соединений, содержащих ионы с

ионных производений ионов реагента и металлов для оценивания ионных производений исследуемых соединений по величинам практических скачков потенциала $\Delta E_{\text{пр}}$ (табл. 15). Рассчитанные значения рИП хорошо согласуются с литературными, если условия титрования соответствуют расчетным.

Таблица 14

Результаты титрования ионов Fe (III) в дренажных растворах (n = 6, P = 0,95)

$C_{\text{эксн.}}(\frac{1}{3}Fe^{3+})$, моль/л	$C^*(\frac{1}{3}Fe^{3+})$, моль/л	S_r	Δ , %	$\bar{C}(\frac{1}{3}Fe^{3+}) \pm \delta$, моль/л
0,0416	0,04136	0,01	0,58	$0,0417 \pm 0,0005$
0,0419			1,31	
0,0412			0,39	
0,0419			1,31	
0,0418			1,06	
0,0417			0,82	

Примечание: * - определено методом капиллярного электрофореза; сведения предоставлены к.х.н. М. Густайтис.

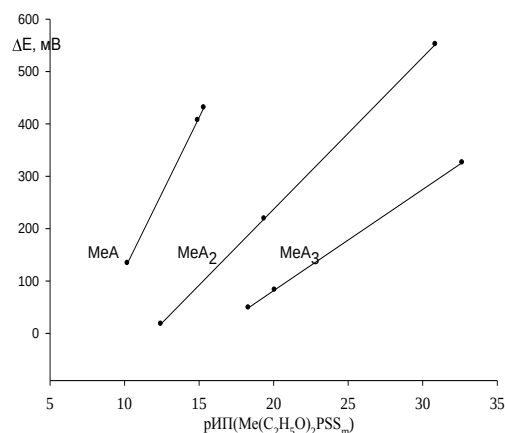


Рис. 6 — Зависимость величины теоретического скачка потенциала от рИП диэтилдитиофосфатных комплексов

Таблица 15

Рассчётные рИП диэтилдитиофосфатных комплексов

состав комплекса	уравнение регрессии	$\Delta E_{\text{пр.}}, \text{В}$	рИП _{расч.}	рИП _{литер.}
AgA	$y = -0,455 + 0,0578 \cdot x$	0,373; 0,403	14,32; 14,84	14,91
HgA		0,439	15,47	15,32
HgA ₂	$y = -0,343 + 0,0290 \cdot x$	0,530	30,10	30,85
PbA ₂		0,016; 0,020	12,38; 12,52	12,44
BiA ₃	$y = -0,305 + 0,0193 \cdot x$	0,075	20,00	20,07
TlA ₃		0,335; 0,325	33,16; 32,64	32,65
SbA ₃		0,035; 0,040	17,62; 17,88	18,31

Используя зависимости скачка потенциала (рис. 6) и степени протекания реакций от рИП в.к.с. и предельное значение индивидуальной СП реакции, разработан следующий алгоритм определения констант равновесия реакций на границе раствор – осадок потенциометрическим титрованием. Синхронно уменьшая концентрации определяемого иона и титранта, добиваются исчезновения скачка потенциала, т.е. предельной степени протекания реакции (рис. 7, табл. 17). Подставляя найденные концентрации и предельное значение СП реакций в уравнение (1), находят растворимость малорастворимых соединений или равновесные концентрации определяемых ионов для малорастворимых внутрикомплексных соединений: $S_{\text{AgSCN}} = 0,0029 \cdot C_{\text{Ag}}^+ \cdot C_{\text{SCN}}^- \cdot (C_{\text{Ag}}^+ + C_{\text{SCN}}^-)^{-1}$. Затем рассчитывают константу равновесия реакции: $K_s(\text{AgSCN}) = S_{\text{AgSCN}}^2$.

Таблица 17

Расчётные данные потенциометрического титрования ионов Ag^+ роданидом натрия

$C_0(\text{AgNO}_3) = C(\text{NaSCN}), V_0 = 10,00 \text{ мл}$				
$C_0, \text{ моль/л}$	$1,000 \cdot 10^{-3}$	$9,000 \cdot 10^{-4}$	$7,400 \cdot 10^{-4}$	$7,200 \cdot 10^{-4}$
$V, \text{ мл}$	$\Delta E/\Delta V, \text{ мВ/мл}$			
9,70	90	90	90	70
9,80	130	130	130	150
9,90	280	280	280	280
10,00	450	390	290	270
10,10	280	290	280	290
10,20	130	130	130	130
10,30	90	80	80	80

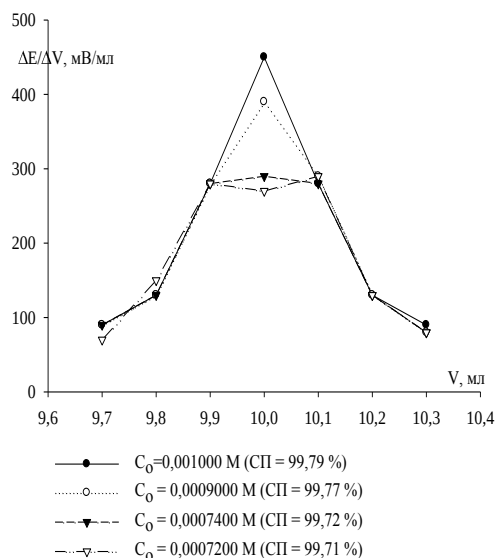


Рис. 7 - Теоретические дифференциальные кривые титрования ионов Ag^+ роданидом натрия

По оригинальному алгоритму проведены потенциометрические титрования и определены pK_s бромида и роданида серебра, и рИП ДЭДТК никеля и цинка, как наиболее известных соединений (табл. 18, 19). Полученные таким образом результаты хорошо согласуются с литературными данными.

Таблица 19

Результаты определения рИП $\text{Ni}(\text{ДЭДТК})_2$ и $\text{Zn}(\text{ДЭДТК})_2$ и оценка их правильности ($p_{\text{ИП}} \pm \delta$) ($n = 3, P = 0,95$)

C, моль/л	pИП	p $\overline{ИП}$	S	p $\overline{ИП}$ $\pm \delta$	pИП _{лит.}
Ni(ДЭДТК) ₂					
0,00020	19,54	19,9 6	0,45	20,0 $\pm 1,1$	19,00
0,00015	19,90				19,26
0,00010	20,44				23,10
Zn(ДЭДТК) ₂					
0,0020	16,54	16,9 6	0,45	17,0 $\pm 1,1$	16,2
0,0015	16,91				16,9
0,0010	17,44				17,28

Таблица 18

Результаты определения pK_s AgBr , AgSCN и оценка их правильности ($pK_s \pm \delta$) ($P = 0,95$)

C, моль/л	pK _s	p $\overline{K_s}$	S	p $\overline{K_s} \pm \delta$	pK _s (лит.)
AgBr					
0,00052	12,24	12,30	0,06	12,30±0,09	12,15
0,00050	12,28				12,11
0,00048	12,32				12,36
0,00045	12,37				12,28
AgSCN					
0,00080	11,87	11,99	0,1	12,0±0,1	12,00
0,00075	11,93				11,80
0,00070	11,99				11,94
0,00065	12,05				11,96
0,00060	12,12				

ВЫВОДЫ

1. Аналитические возможности солей диалкилдитиофосфорных кислот как потенциометрических титрантов оценены по степеням протекания реакций осаждения внутрикомплексных соединений ионов металлов с реагентами и экспериментально

подтверждены определением ионов Tl (III), Sb (III,V), Fe (III), Pb²⁺, Sn²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ и их смесей в реальных объектах.

2. Показано, с ростом числа атомов углерода в диалкилдитиофосфатах увеличивается количество и чувствительность индивидуально определяемых ионов, уменьшается избирательность определений ионов металлов в многокомпонентных смесях, что позволяет выбирать реагент в соответствии с составом объекта.

3. На модельных системах установлены условия индивидуальных потенциометрических титрований исследуемых ионов и многокомпонентных смесей диэтил-, дигептил- и дидецилдитиофосфатами калия, позволяющие определять ионы металлов с относительной погрешностью до 1,0 и 10,0 %, соответственно.

4. Разработаны методики потенциометрического определения ионов Cu²⁺ в бронзах, латунях, Ag⁺, Cu²⁺ в серебряных сплавах, Fe (III) в дренажных водах без предварительного разделения компонентов смесей дигептилдитиофосфатом калия, работающие в диапазоне концентраций ионов металлов, определяемых индивидуально.

5. Экспериментально выявлена обратно пропорциональная зависимость величин аналитического сигнала от ионных произведений определяемых ионов металлов и реагентов для оценивания ионных произведений исследуемых соединений; также разработан оригинальный алгоритм определения констант равновесия реакций на границе раствор – осадок с применением индивидуальных степеней протекания реакций.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Чеботарёв В.К., Пасека А.Е., Ильина Е.Г., Терентьев Р.А., Полякова И.Ю. О преподавании в аналитической химии основ прогнозирования в титриметрических методах анализа // Современные наукоёмкие технологии. – 2008. - №4. - С. 142-145.

2. Чеботарев В.К., Пасека А.Е., Ильина Е.Г. и др. Прогнозирование возможности использования диметилдитиофосфата калия в потенциометрическом титровании // Ползуновский вестник. – 2008. - №3. - С. 172-177.

3. Чеботарев В.К., Пасека А.Е., Ильина Е.Г. и др. Прогнозирование и практическое использование дигептилдитиофосфата калия для анализа природных и техногенных объектов // V Международная научно - практическая конференция «Тяжёлые металлы и радионуклиды в окружающей среде» - Семипалатинск. – 2008. - С. 74-83.

4. Чеботарев В.К., Ильина Е.Г., Пасека А.Е., Полякова И.Ю. и др. Критерии прогнозирования возможности титрования смесей неорганических анионов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2008. - т.51. - №12. - С. 10-12.

5. Чеботарев В.К., Пасека А.Е., Ильина Е.Г., Полякова И.Ю. и др. Прогнозирование возможности и практическое использование дидецилдитиофосфата калия в потенциометрическом титровании ионов Pd²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ // Фундаментальные исследования - 2009. - №5. - С. 36-39.

6. Пасека А.Е., Чеботарев В.К., Ильина Е.Г., Терентьев Р.А. и др. Прогнозирование и практическое использование дигептилдитиофосфата калия в потенциометрическом титровании ионов Sb (III, V), Pb (II) // Известия АлтГУ. – 2009. - №3. - С. 72-75.

7. Chebotarev V.K., Paseka A.E., Voroncina I.V., etc. Prognostication and practical use of extraction exchange reaction for increase of separation and spectrophotometric determinations

selectivity // Материалы международного симпозиума «Проблемы селективности в экстракции». – Москва. – 1998. – С. 145-149.

8. Paseka A.E., Chebotarev V.K., Ilina E.G., Polyakova I.U., Terentjev R.A. Prognostication and practical use of potassium diheptyldithiophosphate in potentiometric titration of some sulfide forming ions // Материалы международной научно-практической конференции «Наука и её роль в современном мире». – Караганда. – 2010. – С. 368-373.

9. Chebotarev V.K., Paseka A.E., Ilina E.G. Prognostication of possibilities of use of diethyldithiocarbates complexes in exchange extraction // Материалы 5-й международной научно-практической конференции молодых учёных «Новые технологии и информатизация общества» - Караганда. – 2010. – С. 368-370.

10. Пасека А.Е., Чеботарев В.К., Ильина Е.Г. и др. Прогнозирование возможности и практическое использование диметилдитиофосфата калия в потенциометрическом титровании // «В мире научных открытий». - 2010. - № 12. - С. 134-138.

11. Paseka A.E., Chebotarev V.K., Ilina E.G., Polyakova I.U., Terentjev R.A. Evaluation of reactivity of potassium diethyldithiophosphate with sulfide forming metal ions // II Международная конференция «Техническая химия: от теории к практике». – Пермь. – 2010. - т. 2 - С. 192-196.

12. Пасека А.Е., Чеботарев В.К., Ильина Е.Г. и др. Потенциометрическое определение ионов Hg (II), Pb (II), Tl (III) диэтилдитиофосфатом никеля // «Проблемы биогеохимии и геохимической экологии». - 2010. - № 2. - С. 131-136.

13. Пасека А.Е., Чеботарев В.К., Терентьев Р.А. и др. Потенциометрическое определение ионов Pb^{2+} производными дитиофосфорной кислоты // Всероссийская научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Наука и молодёжь: проблемы, поиски, решения» - Новокузнецк. – 2010. - С. 233-237.

14. Пасека А.Е., Чеботарев В.К., Ильина Е.Г., Полякова И.Ю. Определение ионов Pb^{2+} , Sb^{3+} , Cd^{2+} потенциометрическим титрованием дигептилдитиофосфатом калия // Известия АлтГУ. – 2010. - № 3/1. - С. 178-183.

15. Пасека А.Е., Чеботарев В.К., Ильина Е.Г. и др. Использование дидецилдитиофосфата калия в потенциометрическом титровании ионов Fe^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} // «Известия вузов. Химия и химическая технология». - 2010. - Т. 53 - №12. - С. 24-27.

16. Пасека А.Е., Чеботарев В.К., Ильина Е.Г., Полякова И.Ю. Потенциометрическое титрование ионов Pb^{2+} некоторыми производными дитиофосфорной кислоты // Известия АлтГУ. – 2010. - № 3/2 - С. 154-159.

17. Чеботарев В.К., Пасека А.Е., Терентьев Р.А. и др. Прогнозирование выбора индикаторных электродов в потенциометрических титрованиях // Известия АлтГУ – 2010. - № 3/2. - С. 190-193.

18. Пасека А.Е., Чеботарев В.К., Ильина Е.Г. и др. Потенциометрическое определение ионов Ag^+ , Cu^{2+} в сплавах дигептилдитиофосфатом калия // Ползуновский вестник. – 2010. - №3. – С. 66-70.

19. Чеботарев В.К., Пасека А.Е., Ильина Е.Г. и др. «Способ определения констант равновесия реакций малорастворимых солей градиентом титрования» // Патент РФ № 2395078 от 20.07.2010 г.

20. Чеботарев В.К., Щербакова Л.В., Краев Ю.К., Пасека А.Е. Способ определения произведений растворимости и ионных произведений малорастворимых солей и комплексных соединений // Патент РФ № 2240555 от 20.11.2004.