

УДК 543.24:546.185

РОЗРАХУНОК І АНАЛІЗ КРИВИХ ТИТРУВАННЯ КИСЛОТНО-ФОСФАТНИХ СУМІШЕЙ ТА ВИБІР ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ ВИЗНАЧЕННЯ ЇХ СКЛАДУ

Стецик В.В.

Донецький національний університет

На основі розрахунку і аналізу кривих титрування показана неефективність приведеного в літературі методу визначення ортофосфорної кислоти, в якому рекомендовано спочатку вводити в досліджуваний розчин добавку типу хлориду кальцію. Розроблено єдиний підхід до аналізу кислотно-фосфатних сумішей в широкому діапазоні їх складу від ортофосфорної кислоти до суміші розчинних фосфату і гідрофосфату. Точно відмірена добавка (надлишок) типу хлориду барію дає кращий результат тому, що в цьому випадку в осад випадає тільки середній фосфат барію і взаємодія осаду з титрантом відсутня. Крива кислотно-основного титрування має дуже добрі характеристики, а надлишок барію можна визначити комплексно-нометричним методом з задовільною точністю. Показана наявність кореляції між константами стійкості першого ступеню комплексів барію і кальцію та інших пар близьких за властивостями іонів.

Ключові слова: визначення фосфорної кислоти, ортофосфати, розрахунок кривих титрування, методи порівняльного розрахунку, кореляція між константами, кислотно-основне титрування.

Постановка проблеми. Дослідження концентрацій потребують розчини як чистої ортофосфорної кислоти, так і системи з іншим співвідношенням катіонів водню і фосфат-іонів, в останньому випадку, як правило, виникає потреба окремо визначати обидва іони. Фосфат-іони зазвичай визначають фотометричним або гравіметричним методами [1, 2], а катіони водню – кислотно-основним титруванням [1, 2, 3]. Точність визначення фосфатів фотометричним методом не завжди достатня, а гравіметричне їх визначення [1, 2] програє в експресності. Застосовувані в літературі варіанти кислотно-основного титрування фактично дають можливість визначати тільки частину іонів водню, зв'язаних з фосфат-іонами. На сьогодні є актуальним підвищення точності визначення фосфат-іонів і визначення всіх зв'язаних з фосфатом іонів водню з застосуванням зручних експресних методик. Точне визначення іонів водню в складі HPO_4^{2-} дає більші можливості в аналізі сумішей гідрофосфату з іншими ортофосфатами. Таку можливість дає раціонально організований титриметричний аналіз.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В ряді робіт запропоновано до аналізованого розчину ортофосфорної кислоти вводити надлишок хлориду кальцію з наступним титруванням лугом. На думку авторів робіт, в осад випадає середній фосфат кальцію, при цьому всі зв'язані з фосфатом (в вихідному досліджуваному розчині H_3PO_4) іони водню вивільняються, а одержаний розчин сильної кислоти титрують [3, с. 146]. Ми вважаємо цю рекомендацію необгрунтованою тому, що крива цього титрування у авторів рекомендації відсутня, а механізм процесів з участю осадів в титриметричній системі неточний. В даній статті ця прогалина заповнена.

В роботі [4] було показано, що введення надлишку хлориду кальцію в фосфорну кислоту супроводжується неврахованими авторами цієї рекомендації ускладненнями в наступному титруванні лугом і запропоновано добавку, що не дає ускладнень.

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми. У вказаній роботі [4] не приведено повного обгрунтування запропонованої

заміни добавки в досліджуваний розчин ортофосфорної кислоти, тому є потреба детальніше розглянути хімізм процесу. Важливо також було б запропонувати єдиний підхід для визначення вмісту фосфатів і вмісту всіх іонів H^+ , в тому числі зв'язаних в вихідному розчині з фосфатом, в широкому діапазоні складу кислотно-фосфатних систем від розчину чистої H_3PO_4 до суміші ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4$). На сьогодні достатньо точного зручного методу визначення складу останньої суміші в літературі не приведено.

Мета статті. Головною метою статті є розробка єдиного зручного титриметричного методу визначення вмісту H^+ і PO_4^{3-} (в тому числі всіх зв'язаних між собою) в кислотно-фосфатних сумішах в широкому діапазоні їх складу.

Виклад основного матеріалу. Ми розглянемо методичні особливості раціонального титриметричного аналізу як ортофосфорної кислоти, так і всіх можливих сумішей ортофосфатів різної кислотності, в тому числі ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4$). Ми виходимо з того, що ступінь протонізації ортофосфатів в одному розчині може відрізнитись не більше, ніж на одиницю. Наприклад, якщо ми змішаємо надлишок NaH_2PO_4 з Na_3PO_4 , то в результаті утвориться суміш ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$). Тому щоб охопити всі можливі типи сумішей ортофосфатів, достатньо розглянути попарно ортофосфати з різницею протонізації в кожній парі, що дорівнює одиниці. Але спочатку треба розглянути застосовувані методи визначення ортофосфорної кислоти в розчині без ортофосфатів.

Для розрахунку і аналізу кривих титрування ми брали за основу методику, приведену в [5], а для врахування випадіння, розчинення та перетворення осадів ввели деякі новації. Розрахунок кривих проводили в різних наближеннях, в тому числі з врахуванням комплексоутворення, а для перевірки найбільш принципових моментів також враховували іонну силу розчину, коефіцієнти активності знаходили по формулі Девіса [7, с. 87].

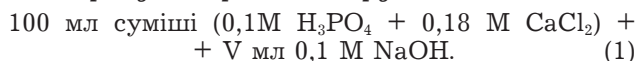
Визначення H_3PO_4 . Застосовувані на сьогодні методи титриметричного визначення ортофосфорної кислоти ґрунтуються на кривих з характеристиками, що при індикаторному методі реєстрації кінцевої точки титрування (КТТ) не

дозволяють одержати точні результати, тому в стандартних методиках використовують менш зручний і менш експресний потенціометричний метод реєстрації КТТ [1, 6]. Суттєве покращення метрологічних характеристик титрування при всіх способах реєстрації КТТ можливе тільки при покращенні характеристик кривих титрування. Порівняємо конкретно основні методи визначення H_3PO_4 .

Загальноприйнятий метод визначення фосфорної кислоти полягає в прямому титруванні її розчину стандартним лугом без спеціальних прийомів [3, с. 146]. Крива цього титрування має два стрибки, що характеризуються індексами крутизни (для 0,1 М розчинів) $7 \cdot 10^2 \text{ л}^{-1}$ (1-ий стрибок) і $6 \cdot 10^2 \text{ л}^{-1}$ (2-ий стрибок). Характеристики кривої не дозволяють одержати точні результати цим методом, вони такого ж порядку, як для титриметричної реакції дуже розведених сильних кислоти і лугу. Нагадаємо, що максимально досяжний індекс крутизни кривих в кислотно-основному титруванні, який спостерігається в титриметричній реакції сильної кислоти з лугом, дорівнює $1 \cdot 10^6 \text{ л}^{-1}$ при концентраціях по 0,1 М або $1,1 \cdot 10^3 \text{ л}^{-1}$ при концентраціях кислоти і лугу по $1 \cdot 10^{-4}$ М. Застосування вказаного загальноприйнятого методу визначення H_3PO_4 підтверджує недостатню розробленість цього питання в літературі.

Тепер детально перевіримо методику, в якій рекомендована добавка $CaCl_2$ до досліджуваного розчину ортофосфорної кислоти з наступним титруванням лугом. Нас цікавлять не тільки характеристики кривої титрування, принципове значення має порядок випадіння і перетворення осадів в процесі введення добавки і титранту. Наскільки нам відомо, в літературі ці дані відсутні, бо автори ряду робіт приводять цю рекомендацію чисто теоретично, а на практиці віддають перевагу загальноприйнятому методу визначення фосфорної кислоти з досить слабкими характеристиками кривої і такими ж метрологічними характеристиками результатів титрування, наприклад [8, с. 130, 194]. Тільки необізнаністю з особливостями кривої титрування в досліджуваній системі можна пояснити цю рекомендацію в літературі. Оскільки крива справді нестандартна, її розрахунок має особливості в хімічному і труднощі в математичному плані, ми вважаємо доцільним розглянути її розрахунок в даній статті.

Розрахунок кривої титрування в системі:



Це пряме титрування суміші, склад якої ми позначили в дужках.

Складаємо систему алгебраїчних рівнянь для розрахунку кривої титрування, в рівняннях фігурують концентрації і концентраційні константи відповідних рівноваг, які в даному наближенні прирівнюємо до термодинамічних констант. Приведемо і чисельні значення констант, які взяті з довідника [7] і узгоджуються з даними більшості інших авторів. Їх вибір може мати значення і в той же час зміна констант на кілька відсотків, як правило, на характеристики кривої практично не впливає, тобто важливо не помилитись на порядки:

1. $[H^+] \cdot [H_2PO_4^-] / [H_3PO_4] = 7,1 \cdot 10^{-3}$;
2. $[H^+] \cdot [HPO_4^{2-}] / [H_2PO_4^-] = 6,2 \cdot 10^{-8}$;
3. $[H^+] \cdot [PO_4^{3-}] / [HPO_4^{2-}] = 5,0 \cdot 10^{-13}$;
4. $[H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$;
5. $[Ca^{2+}] \cdot [HPO_4^{2-}] = DK(CaHPO_4)$;
6. $[Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = DK(Ca_3(PO_4)_2)$;
7. $[Ca^{2+}] \cdot [HPO_4^{2-}] = 2,7 \cdot 10^{-7}$;
8. $[Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = 2,0 \cdot 10^{-29}$;
9. $[CaPO_4^-] / ([Ca^{2+}] \cdot [PO_4^{3-}]) = 2,0 \cdot 10^6$;
10. $[CaHPO_4] / ([Ca^{2+}] \cdot [HPO_4^{2-}]) = 5,9 \cdot 10^2$;
11. $[CaH_2PO_4^+] / ([Ca^{2+}] \cdot [H_2PO_4^-]) = 26$;
12. $[CaOH^+] / ([Ca^{2+}] \cdot [OH^-]) = 14$;
13. $[Ca(OH)_2] / ([Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2) = 3,5 \cdot 10^2$;
14. $[PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4] + [CaPO_4^-] + [CaHPO_4] + [CaH_2PO_4^+] + C_{oc}(CaHPO_4) + 2C_{oc}(Ca_3(PO_4)_2) = C_1$;
15. $[Ca^{2+}] + [CaOH^+] + [Ca(OH)_2] + [CaPO_4^-] + [CaHPO_4] + [CaH_2PO_4^+] + C_{oc}(CaHPO_4) + 3C_{oc}(Ca_3(PO_4)_2) = C_2$;
16. $[H^+] + 2[Ca^{2+}] + [CaOH^+] + [CaH_2PO_4^+] + C_3 = 3[PO_4^{3-}] + 2[HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [OH^-] + 2C_2 + [CaPO_4^-]$;
17. $pH = -\lg [H^+]$.

В приведеній системі рівнянь аналітична концентрація H_3PO_4 з врахуванням розведення (без врахування реакцій) дорівнює $C_1 = 0,1 \cdot 100 / (100 + V)$, концентрація $CaCl_2$ з врахуванням розведення $C_2 = 0,18 \cdot 100 / (100 + V)$ і концентрація $NaOH$ з врахуванням розведення $C_3 = 0,1 \cdot V / (100 + V)$. В матеріальних балансах за фосфатами (рівняння 14) і за кальцієм (рівняння 15) фігурують $C_{oc}(CaHPO_4)$ – кількість моль речовини вказаного осаду $CaHPO_4$ на 1 літр розчину та $C_{oc}(Ca_3(PO_4)_2)$ – кількість моль речовини осаду $Ca_3(PO_4)_2$ в розрахунку на 1 літр розчину. Введені нами своєрідні величини C_{oc} спрощують складання матеріального балансу з участю осадів і їх можна рекомендувати для широкого використання якраз в таких випадках.

Розрахунок з використанням приведеної вище системи рівнянь проводимо за правилами нелінійного програмування, тобто алгоритм розрахунку на кожному етапі залежить від чисельних значень проміжних результатів.

На першому етапі проводимо розрахунок в системі без осадів з метою виявлення, для якого осаду перевищується добуток концентрацій ДК. Починаємо з об'єму $V = 0$, потім збільшуємо об'єм. Виключаємо рівняння 7, 8 та невідомі величини $C_{oc}(CaHPO_4)$, $C_{oc}(Ca_3(PO_4)_2)$. Розрахунок показує, що при малому об'єму титранту добуток концентрацій для обох осадів не перевищують добуток розчинності, а при об'ємі 98,44 мл спостерігаємо перевищення: $x_8 = DK(CaHPO_4) = 2,8 \cdot 10^{-7} > 2,7 \cdot 10^{-7}$. При цьому $x_9 = DK(Ca_3(PO_4)_2) = 1,8 \cdot 10^{-32}$, тобто на три порядки менший за добуток розчинності цього осаду. Легко переконались, що дигідрофосфат кальцію також не випадає в осад. Ці результати ми вважаємо надійним підтвердженням того, що при $V = 98,44$ мл в системі присутній тільки один осад $CaHPO_4$. Для об'єктивного підтвердження і можливості перевірки цього результату всіма, у кого залишились сумніви, приведемо дані обчислень (без врахування осадів у системі) при об'ємі титранту 98,44 мл з математичною комп'ютерною програмою:

$$\{x1 = 0.0002572807571, x10 = 1.089335004 \cdot 10^{-9}, x11 = 0.0001653563115, x12 = 0.03023832483, x13 = 3.281449104 \cdot 10^{-11}, x14 = 3.188587771 \cdot 10^{-20}, x17 = 3.589592695, x2 = 0.01928587902, x3 = 0.0006988571204, x4 = 0.000004647547343, x5 = 9.032053922 \cdot 10^{-15}, x6 = 3.886804483 \cdot 10^{-11}, x7 = 0.06030383641, x8 = 2.802649347 \cdot 10^{-7}, x9 = 1.788989820 \cdot 10^{-32}\}$$

Нумерацію величин в приведеній вище системі алгебраїчних рівнянь проводили строго в тому порядку, в якому вони там записані: $x1 = [H^+]$, $x2 = [H_2PO_4^-]$, $x3 = [H_3PO_4]$, $x4 = [HPO_4^{2-}]$, $x5 = [PO_4^{3-}]$, $x6 = [OH^-]$, $x7 = [Ca^{2+}]$, $x10 = [CaHPO_4^-]$, $x11 = [CaHPO_4]$, $x12 = [CaH_2PO_4^+]$, $x13 = [CaOH^+]$, $x14 = [Ca(OH)_2]$, $x17 = pH$ і т.д.

На наступному етапі розрахунок кривої проводимо з врахуванням наявності в системі тільки одного осаду гідрофосфату кальцію. При $V \geq 98,44$ мл змінюємо план розрахунку, з приведеної повної системи рівнянь виключаємо два рівняння 5, 8 і дві невідомі величини $x8 = DK(CaHPO_4)$, $x16 = C_{oc}(Ca_3(PO_4)_2)$. При об'ємі 196,02 мл спостерігаємо, що добуток концентрацій перевищує добуток розчинності середнього фосфату $x9 = DK(Ca_3(PO_4)_2) = 2,1 \cdot 10^{-29} > 2,0 \cdot 10^{-29}$, тобто в системі з'явився другий осад.

При $V \geq 196,02$ і до зміни ситуації (зникнення одного з осадів) проводимо обчислення з врахуванням двох осадів в системі, з приведеної повної системи рівнянь виключаємо два рівняння 5, 6 і дві невідомі величини $x8 = DK(CaHPO_4)$, $x9 = DK(Ca_3(PO_4)_2)$. Бачимо, що при $V \approx 286,5$ мл осад $CaHPO_4$ зникає. Тому далі обчислення проводимо з врахуванням наявності в системі тільки одного осаду середнього фосфату.

При $V \geq 286,5$ мл з приведеної повної системи рівнянь виключаємо рівняння 6, 7 і невідомі величини $x9 = DK(Ca_3(PO_4)_2)$, $x15 = C_{oc}(CaHPO_4)$. Одержана крива титрування, приведена на рис. 1(a), має складний характер. На ній є кілька перегинів і непоганий стрибок (індекс крутизни $5 \cdot 10^4$ л⁻¹, зміні об'єму титранту від -0,1% до +0,1% від еквівалентного відповідає стрибок $\Delta pH = 3,3$), але цей стрибок важко продуктивно використати. Справа в тому, що осад $CaHPO_4$, що першим випадає при $V \approx 98,4$ мл, тільки в подальшому при взаємодії з титрантом повільно перетворюється в середній фосфат. Таким чином, відбувається «титрування осаду», такі процеси за кінетичними характеристиками погано суміщуються з прямим титруванням.

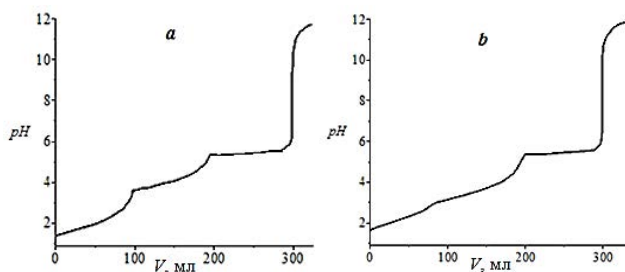


Рис. 1. Криві титрування 100 мл суміші (0,1М H_3PO_4 + 0,18 М $CaCl_2$) розчином 0,1 М $NaOH$, обчислені з врахуванням (а) і без врахування (б) комплексоутворення

Враховуючи принциповість питання про те, який осад в усьому розглянутому процесі випадає першим, ми провели також розрахунок з

врахуванням іонної сили і комплексоутворення одночасно. За нашими даними, при $V = 99,1$ мл іонна сила розчину $\mu = 0,278$, коефіцієнти активності одно-, дво- і трьох- зарядних іонів в розчині дорівнюють відповідно 0,80, 0,42 та 0,14. Співвідношення добуток концентрацій і добуток розчинності (їх реальних значень при даній іонній силі): $DK(CaHPO_4) = 1,6 \cdot 10^{-6} > 1,5 \cdot 10^{-6}$, $DK(Ca_3(PO_4)_2) = 1,9 \cdot 10^{-29} < 1,4 \cdot 10^{-26}$. Бачимо перевищення добутку концентрацій над добутком розчинності тільки для гідрофосфату, тобто при $V = 99,1$ мл утворюється осад $CaHPO_4$, а по відношенню до середнього фосфату розчин явно ненасичений. Таким чином, випадіння в першу чергу осаду $CaHPO_4$ підтверджується і в найбільш точному розрахунку.

Розрахунок кривих титрування з врахуванням комплексоутворення досить складний в математичному плані і для прискорення обчислення навіть з математичною комп'ютерною програмою необхідні деякі спрощення. Для в'яснення питання про те, чи зберігаються характеристики кривих, якщо не враховувати комплексоутворення (при комплексах слабких і середньої міцності), ми розрахували криву тієї ж системи, представленій на рис. 1(a), але без врахування комплексоутворення. Вона представлена на рис. 1(b).

Візуальне порівняння рис. 1(a) і рис. 1(b) показує, що спрощений розрахунок зберігає характер кривої, але особливі точки (особливо 1-ий перегин) можуть бути виражені помітно слабше. Індекс максимальної крутизни на рис. 1(b) дорівнює $1 \cdot 10^5$ л⁻¹, зміні об'єму титранту від -0,1% до +0,1% від еквівалентного відповідає стрибок $\Delta pH = 3,4$, таким чином, основні характеристики кривих на рис. 1(a) і рис. 1(b) досить близькі. В цілому можна зробити висновок, що при наявності в системі комплексів середньої міцності їх бажано враховувати при розрахунку кривих титрування (не тільки комплексометричного) для вирішення всіх сумнівних моментів. Безпосередньо цей висновок стосується титриметричних систем такого типу, які розглянуті в даній статті, бо має значення співвідношення між константами, що характеризують гомогенні і гетерогенні рівноваги. В загальному випадку очевидно, що при випадінні дуже погано розчинних осадів комплексоутворення середньої міцності на характер кривої ще впливає мало, а із збільшенням розчинності осаду цей вплив зростає. Тому врахування комплексоутворення в досліджуваній системі помітно змінює криву титрування тільки в районі 1-ого перегину (зона гідрофосфату кальцію). В даній статті в подальшому всі криві обчислювали з врахуванням комплексоутворення.

Добавка солі до розчину H_3PO_4 з наступним титруванням лугом буде корисною, якщо в осад випадає тільки середній фосфат, бо він веде себе в системі інертно і не заважає титруванню. Для цього треба підібрати розчинну сіль катіона, що утворює середній фосфат значно менш розчинний, ніж кальцій, а гідрофосфат не дуже погано розчинний. Такі властивості, як показує розрахунок, мають катіони Va^{2+} , хоча можливі й інші варіанти. При використанні солі барію може утворюватись і залишатись в титриметричній системі осад тільки середнього фосфату барію. При використанні добавок солей катіонів інших

металів (нелужноземельних, що утворюють нерозчинні основи) в системі можуть утворюватись також осаді відповідних гідроксидів. При титруванні кислоти лугом осад гідроксиду утворюється вже на виході із стрибка на кривій, тому такі осаді не повинні заважати встановленню точки еквівалентності при прямому титруванні. В даній роботі ми розглядаємо конкретно можливість застосування тільки добавки солей барію для покращення кривих титрування, бо в цьому варіанті проблема вирішується без нових ускладнень.

Кореляція між константами стійкості. Для розрахунку кривої в довідниках не вистачає даних. Тому константи стійкості (їх логарифми) ми знаходили з застосуванням методів порівняльного розрахунку, узагальнених в роботі [9]. Ми побудували кореляційну залежність між логарифмами константи стійкості комплексів барію і кальцію. Для кореляції взяли комплекси двадцяти чотирьох лігандів з довідників [7, 10], тобто майже всі за виключенням дуже великих. За нашими даними, кореляція описується рівнянням

$$\lg b_1(\text{BaL}) = 0,37 + 0,71 \cdot \lg b_1(\text{CaL}) \quad (2)$$

Коефіцієнт кореляції дорівнює 0,95, стандартне відхилення $S = 0,5$, тобто кореляція переконлива. З цієї залежності константи стійкості з фосфат-іоном $b_1(\text{BaPO}_4^-) \approx 7 \cdot 10^4$, з гідрофосфат-іоном $- b_1(\text{BaHPO}_4) \approx 2 \cdot 10^2$ та з дигідрофосфат-іоном $- b_1(\text{BaH}_2\text{PO}_4^+) \approx 24$. Рівняння може бути корисним в основному для знаходження констант стійкості комплексів барію через комплекси кальцію з відповідними лігандами, оскільки в літературі для барію довідкових даних значно менше, хоча за ним при потребі можна знаходити й константи стійкості сполук кальцію. Подібні кореляції, на нашу думку, можна застосувати не тільки між сполуками барію і кальцію, а й у багатьох інших випадках, вони здатні в значній мірі хоч тимчасово компенсувати нестачу довідникових даних. Щодо точності одержаних в кореляційних залежностях даних, то за оцінками [9] вона близька до точності експериментальних даних. Стандартне відхилення в приведеній кореляційній залежності (0,5) такого ж порядку, як в експериментальних даних для результатів вимірювань однієї й тієї ж величини, але проведених в різних умовах (різними методами або дослідниками). В різних роботах константи можуть значно відрізнитись, а в деяких випадках їм приписують явно нереальні значення. Наприклад, в ряді довідників вже багато років фігурує чисельне значення логарифму загальної константи стійкості двох ступенів гідросококомплексу кальцію 11,0 [10, 11], помилковість якого очевидна, а менші помилки без спеціального аналізу можуть не проявлятися і заважають встановленню залежності між величинами. Кореляція може порушуватись і з причини специфічної взаємодії сполук, що утворюють комплекс.

Нами також встановлено чітку кореляцію між константами стійкості b_1 комплексів катіонів кальцію і магнію, хлоридних і бромідних, саліцилатних і сульфосаліцилатних, етилендіамінтетраацетатних Y^{4-} і HY^{3-} комплексів та комплексів деяких інших близьких за властивостями пар іонів, тобто виявлена нами закономірність має досить широкі прояви. Взагалі питання про наяв-

ність і можливість використання кореляцій між деякими константами іонних рівноваг близьких сполук потребує окремої уваги. В даній роботі вкажемо тільки на безумовну наявність і можливість використання кореляцій між константами стійкості першого ступеню b_1 комплексів, утворених близькими за властивостями іонами. Хоч константи b_1 являються ключовими в характеристиці стійкості комплексних сполук, константи стійкості наступних ступенів також потрібні. На нашу думку, величини констант стійкості b_1 , b_2 , b_3 і т.д. також пов'язані між собою закономірно, що дає можливість їх наближеної оцінки. Окремі точки, що випадають із кореляційної залежності, потребують додаткової перевірки.

Аналіз з добавкою BaCl_2 . Ми розрахували криву титрування суміші, аналогічної представленій на рис. 1, але з додаванням солі барію замість кальцію, крива приведена на рис. 2. Розрахунок провели з врахуванням комплексоутворення, але без врахування іонної сили розчину. В розрахунках цієї та інших титриметричних систем хлорид барію беремо в деякому надлишку (20-30%).

Вид приведеної кривої титрування, дуже добрі її кількісні характеристики (індекс крутизни перевищує $5 \cdot 10^5 \text{ л}^{-1}$, зміні об'єму титранту на $\pm 0,1\%$ від еквівалентного відповідає стрибок $\Delta \text{pH} = 9,9 - 4,3 = 5,6$) підтверджують повноцінність цього способу визначення ортофосфорної кислоти. Титрування приведеної суміші відбувається спочатку без осаду, при $V = 46,6 \text{ мл}$ (при $\text{pH} \geq 1,9$) в осад починає випадати середній фосфат барію (цієї точки на кривій відповідає слабо виражений перегин), тільки він присутній в системі до кінця титрування. Цей осад веде себе інертно і не заважає прямому титруванню суміші. Крива на рис. 2 за своїми характеристиками вже практично наблизилась до найкращих можливих значень для кислотно-основного титрування, що досягаються в системі «сильна кислота плюс луг», тому цей варіант можна вважати оптимальним.

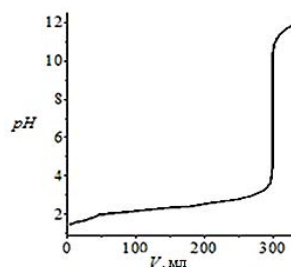


Рис. 2. Крива титрування 100 мл суміші (0,1М H_3PO_4 + 0,18 М BaCl_2) розчином 0,1 М NaOH , обчислена з врахуванням комплексоутворення

Визначення складу суміші (H_3PO_4 + NaH_2PO_4).

Актуальною є і проблема титриметричного аналізу сумішей типу (H_3PO_4 + NaH_2PO_4). Проблема вирішується введенням в пробу точно відміреної добавки типу BaCl_2 (надлишок) з послідовними кислотно-основним титруванням і комплексонометричним (можна і осаджувальним) визначенням надлишку барію. На рис. 3 приведені криві послідовного кислотно-основного та комплексонометричного титрування однієї й тієї ж проби.

В досліджуваній системі в осад починає випадати середній фосфат барію при додаванні BaCl_2 уже при $V = 0 \text{ мл}$, але тільки незначна

частина (біля 1,4%). При додаванні луку повнота осадження фосфат-іонів у вигляді цього ж осаду збільшується і досягає практично 100% в точці еквівалентності. При об'ємі титранту 249,90 мл осаджується вже 99,995% фосфат-іонів у системі. Бачимо, що повнота осадження фосфату суттєво залежить від повноти нейтралізації кислотності розчину і навпаки, тобто проявляється синергетична взаємодія реакцій двох типів, одна з яких титриметрична.

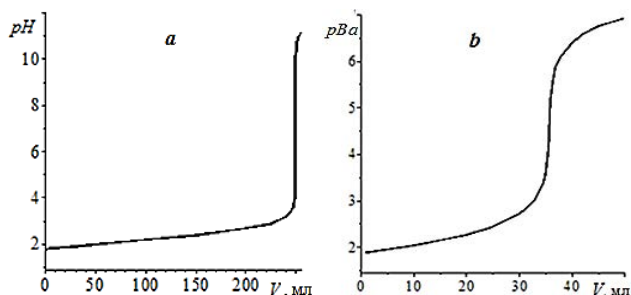


Рис. 3. Криві послідовного із зміною титранту кислотного-основного (а) розчином 0,1М NaOH та комплексометричного (б) при рН=10 розчином 0,1М трилону Б титрування 100 мл суміші (0,05 М H_3PO_4 + 0,05 М NaH_2PO_4 + 0,2 М BaCl_2)

Перший етап (кислотно-основний) закінчуємо, як тільки виходимо із стрибка. На рисунку 3(а) зафіксована ситуація, коли еквівалентний об'єм луку перевищено на 2% (255-250), в різних ситуаціях це перевищення може бути і трохи меншим або більшим, ніж 2%. Проблеми підбору індикатора немає, бо стрибок на кривій дуже великий (максимальна крутизна $5 \cdot 10^3 \text{ л}^{-1}$, зміні об'єму від мінус 0,1% до + 0,1% від еквівалентного відповідає $\Delta\text{pH} = 5,6$). Характеристики кривої кислотного-основного титрування дозволяють одержати точні результати (похибка в межах 0,1%).

При повному виході з першого стрибка рН буде в районі 11, підрегулюємо його до 10 додаванням, наприклад, сухого хлориду амонію (утворюється аміачний буфер) і титруємо одержану систему (255 мл розчину в присутності осаду середнього фосфату барію) трилоном Б з індикатором алізарин-комплексом або метилтимоловим синім [7, с. 230]. Характеристики кривої комплексометричного титрування можна вважати задовільними (крутизна стрибка $3 \cdot 10^3 \text{ л}^{-1}$, зміні об'єму від мінус 1% до +1% від еквівалентного відповідає $\Delta\text{pBa} = 1,4$), що дозволяє одержати результати з задовільною точністю. Кислотно-основне титрування дозволяє знайти сумарну концентрацію іонів H^+ , в тому числі всіх зв'язаних в вихідній пробі з фосфатом, а комплексометричне-сумарну концентрацію всіх фосфат-іонів у різних формах (через барій).

Визначення складу сумішей ортофосфатів різної кислотності. Суміші ортофосфатів широко застосовують як харчові та кормові добавки, на їх основі створені буферні системи, що мають важливе практичне значення в біологічних процесах і в промисловості [12, с. 115], тому вдосконалення методів їх аналізу актуальне.

Почнемо з суміші розчинних гідрофосфату та середнього фосфату, бо титриметричне визначення складу такої суміші найбільш проблемне.

Проблема може бути вирішена за планом, застосованим при аналізі суміші ортофосфорної кислоти з дигідрофосфатом, тобто введенням в пробу точно відміреної добавки типу BaCl_2 (надлишок) з послідовними кислотно-основним титруванням і комплексометричним (можна і осаджувальним) визначенням надлишку барію. На рис. 4 приведена крива кислотного-основного титрування (з врахуванням комплексоутворення). Комплексометричне визначення надлишку барію і крива цього титрування в основному такі ж, як при аналізі попередньої суміші, і ми не будемо їх окремо розглядати. Відмінність кривої комплексометричного титрування полягає тільки в тому, що крутизна стрибка незначно переважає ту, що приведена на рис. 3, за рахунок меншого розведення.

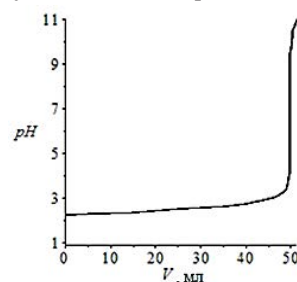


Рис. 4. Крива титрування 100мл (0,05М Na_2HPO_4 + 0,05М Na_3PO_4 + 0,2М BaCl_2) розчином 0,1М NaOH

В цьому визначенні в осад випадає тільки середній фосфат барію, причому вже при $V = 0$ мл повнота осадження фосфат-іонів складає 81%, але повне осадження досягається уже в точці еквівалентності (при об'ємі титранту 49,90 мл осаджується 99,996% фосфат-іонів). В цій системі повнота осадження фосфатів при $V = 0$ найбільша в порівнянні з іншими розглянутими системами, бо значення рН найбільше (2,20). Характеристики кривої кислотного-основного титрування дуже добрі: від мінус 0,1% до +0,1% від еквівалентного об'єму титранту стрибок рН дорівнює 5,0, індекс крутизни також наближується до його значення в реакції сильної кислоти з лугом. Цей результат має принципове значення, бо підтверджує можливість безпосереднього титриметричного визначення іонів водню, що входять в HPO_4^{2-} , з високою точністю.

Аналіз суміші гідрофосфату та дигідрофосфату натрію можна провести за таким же алгоритмом, як розглянуті попередні дві суміші, причому характеристики кривих кислотного-основного і комплексометричного титрування залишаються практично такими ж.

Зауважимо, що приведені в роботі криві титрування і їх характеристики практично не змінюються і у випадку присутності в розчині додаткових індиферентних електролітів при умові постійних аналітичних концентрацій H^+ та PO_4^{3-} , а досліджувана суміш може складатись з інших незалежних вихідних компонентів. Так, криві кислотного-основного і комплексометричного титрування добре описуються рис. (3а,б) і тоді, коли ми титруємо суміш (0,25 М HCl + 0,1 М Na_3PO_4 + 0,2 М BaCl_2).

Кількісні характеристики кривих титрування в деякій мірі залежать від прийнятого наближення в розрахунку кривих, але важливі для практики аналізу моменти (в тому числі порядок випадін-

ня й перетворення осадів) в наших розрахунках залишаються постійними, вони підтверджені і в найбільш точних обчисленнях з врахуванням комплексоутворення та іонної сили розчину.

Висновки і пропозиції. Процес титрування фосфорної кислоти лугом в присутності добавки типу хлориду кальцію за кінетичними характеристиками значно програє титруванню з добавкою типу хлориду барію, характеристики кривої титрування з останньою добавкою також помітно кращі. Зауважимо, що у всіх розглянутих в статті системах при додаванні хлориду барію спочатку, якщо і осаджуються, то далеко не всі фосфат-іони. Повнота осадження фосфатів збільшується при титруванні лугом, фактично має місце взаємне зміщення вправо рівноваг реакцій осадження і нейтралізації, тобто синергізм реакцій різних типів. Ми вважаємо важливим дослідження можливості використання такого синергізму для титриметричного аналізу в більш широкому плані.

Запропоновано єдиний підхід до титриметричного визначення складу кислотно-фос-

фатних сумішей в діапазоні від ортофосфорної кислоти до суміші гідрофосфату і середнього фосфату. Цей підхід можна застосовувати доти, поки в досліджуваній суміші аналітична концентрація іонів водню достатня для успішного кислотно-основного титрування. Рекомендовані в нашій роботі умови титрування значно покращують характеристики кривих в порівнянні із описаними в літературі і дозволяють покращити метрологічні характеристики визначення іонів водню і фосфат-іонів при сумісній присутності. Аналогічний підхід можна застосувати для аналізу кислотно-арсенатних та деяких інших подібних сумішей.

Можна сподіватися, що запропонована в роботі кореляція між константами стійкості комплексів, утворених близькими за властивостями іонами, при достатньому обґрунтуванні дозволить не тільки компенсувати дефіцит констант, одержаних експериментально, а й у деяких випадках виявляти грубі помилки в величинах констант експериментального походження.

Список літератури:

- ГОСТ 24024.8- 81. Фосфор и неорганические соединения фосфора. Метод определения общего P_2O_5 .
- Федоров А. А. Аналитическая химия фосфора / А. А. Федоров, Ф. В. Черняховская, А. С. Вернидуб, М. П. Ананьевская, В. П. Замараев. – М.: Наука, 1974. – 220 с.
- Васильев В. П. Аналитическая химия. – Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2005. – 367 с.
- Стецик В. В. Анализ кривых титрования и выбор оптимальных условий определения ортофосфорной кислоты / В. В. Стецик // Химическая термодинамика и кинетика: сборник докл. пятой Междунар. научной конференции / под ред. А. Ю. Захарова. – Великий Новгород: НовГУ, 2015. – С. 209-211.
- Стецик В. В. Розрахунки іонних рівноваг в аналітичній хімії з застосуванням математичної комп'ютерної програми Maple / В. В. Стецик. – Донецьк: ДонНУ, 2012. – 132 с.
- ГОСТ 6552-80. Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия (с Изменениями № 1, 2).
- Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
- Крешков А. П. Основы аналитической химии. – Кн. 2. Теоретические основы. Количественный анализ / А. П. Крешков. – М.: Химия, 1976. – 480 с.
- Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико- химических свойств / М. Х. Карапетьянц. – М.: Ленанд, 2014. – 408 с.
- Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов / Под ред. С. А. Симановой. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 998 с.
- Гороновский И. Т. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. – Киев: Наукова думка, 1987. – 830 с.
- Корбридж Д. Фосфор: Основы химии, биохимии, технологии / Д. Корбридж. – М.: Мир, 1982. – 680 с.

Стецик В.В.

Донецкий национальный университет

РАСЧЕТ И АНАЛИЗ КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ КИСЛОТНО-ФОСФАТНЫХ СМЕСЕЙ И ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ СОСТАВА

Аннотация

На основе расчета и анализа кривых титрования показана неэффективность приведенного в литературе метода определения ортофосфорной кислоты, в котором рекомендовано сначала вводить в исследуемый раствор добавку типа хлорида кальция. Разработан единый подход к анализу кислотно-фосфатных смесей в широком диапазоне их состава от ортофосфорной кислоты до смеси растворимых фосфата и гидрофосфата. Точно отмеренная добавка (избыток) типа хлорида бария дает лучший результат потому, что в этом случае в осадок выпадает только средний фосфат бария и взаимодействие осадка с титрантом отсутствует. Кривая кислотного титрования имеет очень хорошие характеристики, а избыток бария можно определить комплексометрическим методом с удовлетворительной точностью. Показано наличие корреляции между константами стойкости первой ступени комплексов бария и кальция и других пар близки по свойствам ионов.

Ключевые слова: определение фосфорной кислоты, ортофосфаты, расчет кривых титрования, методы сравнительного расчета, корреляция между константами, кислотное титрование.

Stetsyk V.V.

Donetsk National University

CALCULATION AND ANALYSIS OF TITRATION CURVES OF ACID-PHOSPHATE MIXTURES AND SELECTION OF THE BEST CONDITIONS DETERMINING THEIR COMPOSITION

Summary

The inefficiency of the given in the literature method for the determination of phosphoric acid in which it is recommended to first enter in the solution being tested an additive such as calcium chloride, is shown based on the calculation and analysis of titration curves. Unified approach to the analysis of acid-phosphate mixtures in a wide range of their structures from phosphoric acid to mixture of soluble phosphate and hydrophosphate is developed. The precisely measured additive (excess) like barium chloride gives a better result, because in this case precipitates only the medium barium phosphate and the interaction of precipitate with the titrant is missing. The curve of acid-base titration has very good characteristics, and excess barium can be determined complexometrically with satisfactory accuracy. The correlation between the constants of the stability of the first stage of complexes of barium and calcium and other pairs which are close in properties of the ions is shown.

Keywords: determination of phosphoric acid, orthophosphate, calculation of titration curves, methods of comparative calculation, the correlation between the constants, acid-base titration.