

МЕТОДИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ З ОДНОЧАСНИМ ПРОТІКАННЯМ В ОДНІЙ СИСТЕМІ ТИТРИМЕТРИЧНИХ РЕАКЦІЙ РІЗНИХ ТИПІВ

Стецик В.В.

Донецький національний університет

Поєднання в одному титруванні двох одночасних титриметричних реакцій різних типів дає, як мінімум, економію часу і реактивів. Внаслідок синергізму двох титриметричних реакцій можуть також покращуватись характеристики кривих титрування. Розрахунок кривих та керування змішаним титруванням на порядок складніші, ніж у випадку єдиної титриметричної реакції, тому для розрахунку доцільно використовувати математичні комп'ютерні програми. Створити умови, оптимальні для проведення в одному процесі одночасно двох титрувань різних типів, значно важче, ніж для одного титрування, тому змішане титрування за універсальністю не може конкурувати з моно-методами. В роботі розглянуто особливості змішаного титрування на прикладах поєднання в одному процесі кислотно-основних та осаджувальних, осаджувальних та комплексометричних, окисно-відновних та осаджувальних титриметричних реакцій.

Ключові слова: змішане титрування, розрахунок кривих титрування, кислотно-основне титрування, осаджувальне титрування, окисно-відновне титрування, комплексометричне титрування.

Постановка проблеми. При аналізі складних об'єктів хімічного аналізу, до яких взагалі належить більшість досліджуваних природних та штучних об'єктів, часто виникає ситуація, коли різні компоненти суміші визначають послідовно різними методами аналізу в окремих пробах. Але уважний розгляд питання показує можливість і доцільність суміщення визначення деяких компонентів шляхом комбінування в одній системі різних титриметричних реакцій, які відбуваються одночасно, що може дати певну економію часу і реактивів. Як буде показано далі, можна при цьому покращити і характеристики кривих титрування за рахунок взаємодії титриметричних реакцій як синергістів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Значні новачі в методику класичних та інструментальних титриметричних методів аналізу були запропоновані в роботі [1], але одночасні титриметричні реакції різних типів в одній системі в роботі не висвітлені. Розрахунок кривих титрування та керування процесом при поєднанні в одному акті двох титриметричних реакцій різних типів на порядок складніші, ніж у випадку єдиної титриметричної реакції, а область їх можливого застосування набагато вужча. Мабуть, тому методика такого аналізу поки що не знайшла розповсюдження в літературі. В роботі [2, с. 64] були тільки намічені принципи суміщення різних титриметричних реакцій, що відбуваються одночасно в одній системі.

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми. Загальні принципи класичних титриметричних методів аналізу (кислотно-основний, осаджувальний, комплексометричний, окисно-відновний) розроблялись на протязі багатьох десятиліть і на сьогодні в основному сформульовані. В той же час особливості хімічного аналізу при одночасному поєднанні цих методів в одному процесі, яке може дати певні переваги, до цих пір не розроблені.

Мета статті. Головною метою статті є розробка методичних принципів поєднання одночасних титриметричних реакцій різних типів в єдиному титриметричному акті і виявлення можливих переваг від такого поєднання.

Виклад основного матеріалу. Щоб в одному акті поєднати дві різні титриметричні реакції, необхідно, як правило, щоб одна частина титранту (один іон або одна нейтральна сполука) взаємодіяла з одним компонентом суміші, а друга частина титранту – з другим компонентом або з обома компонентами аналізованої суміші. Титрування з одночасним протіканням в одному акті двох титриметричних реакцій різних типів можливе, наприклад, в системах: $(\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{BaCl}_2) + \text{титрант } \text{H}_2\text{SO}_4$; $(\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{BaCl}_2) + \text{титрант } (a\text{HCl} + b\text{Na}_2\text{SO}_4)$; $(\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4) + \text{титрант}$

$\text{Ba}(\text{OH})_2$; нітрито-баріометричний варіант змішаного титрування $(\text{FeSO}_4 + \text{FeCl}_2) + \text{титрант } \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$. Поєднуються в принципі всі типи титриметричних реакцій, хоча і з різною частотою. Розглянемо кілька варіантів поєднання методів класичного хімічного титриметричного аналізу в одному акті титрування.

Для ілюстрації принципів методики титрування приведемо криві титрування в кількох подібних системах. В системах з двома одночасними титриметричними реакціями розрахунок кривих титрування значно складніший, ніж у випадку однієї титриметричної реакції, і його доцільно виконувати з застосуванням однієї з комп'ютерних математичних програм. В розрахунку кривих титрування нижче ми використовували методику, приведену в [3].

Суміщення кислотно-основного та осаджувального титрування розглянемо на прикладі системи, представленої на рис. 1.

З виду приведених на рис. 1 кривих видно, що для реєстрації обох кінцевих точок титрування (КТТ) можна застосувати візуальний індикаторний метод. Можна застосувати, наприклад, для першої КТТ індикатор нейтральний червоний (перехід забарвлення з червоного в жовте при рН 6,8-8,4) і для реєстрації другої точки, що відповідає відтитруванню сульфат-іонів, тільки після виходу з першого стрибка додати індикатор метилтімоловий синій і хлорид амонію для створення аміачного буферу. Останній індикатор взагалі змінює забарвлення із сірого (вільний індикатор при рН 10-11) в синє, але з врахуванням накладання залишкового жовтого фону буде спостерігатись перехід в зелене забарвлення. Для фіксації КТТ осаджувального можна також застосувати потенціометричний метод з випробуванням іоноселективним електродом на барій [4, с. 225].

При потребі ще покращити характеристики осаджувального титрування (рис. 1) можна другу частину цього аналізу провести у водно-неводному розчині. Після повного виходу з першого стрибка, тобто закінчення кислотно-основного титрування, згідно з методикою [1, с. 84] регулюємо рН до 3-5 (ацетатний або форміатний буфер), до розчину додаємо 50-80% етанолу або ацетону і завершуємо осаджувальне титрування в присутності індикатора нітрхромазо (забарвлення фіолетове переходить у блакитне) або хлорфосфозназо III (забарвлення червоне-синє). При цьому слід врахувати поправку за рахунок накладання кольору індикатора з першого стрибка, краще з використанням свідка.

Суміщення осаджувального та комплексонометричного титрування розглянемо на прикладі системи 100 мл $\{0.05 \text{ M Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 0.05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4\} +$
+ V мл 0.05M Na_2BaY .

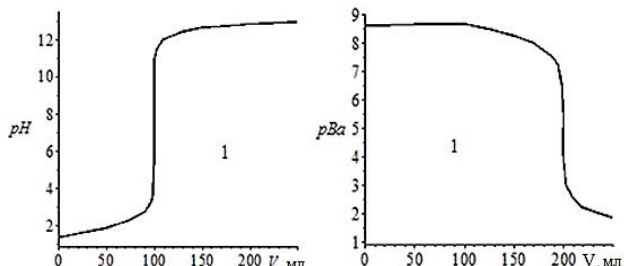


Рис. 1. Криві кислотно-основного (pH) і осаджувального (pBa) титрування 100 мл суміші (0,1 М Na₂SO₄ + 0,1 М H₂SO₄) розчином 0,1 М Ва (ОН)₂, одержані в одному титруванні

На основі системи рівнянь розраховуємо достатню кількість точок і будуємо дві криві титрування на одному графіку (рис. 2), що відповідають одночасному протіканню в одному розчині титриметричних реакцій двох типів.

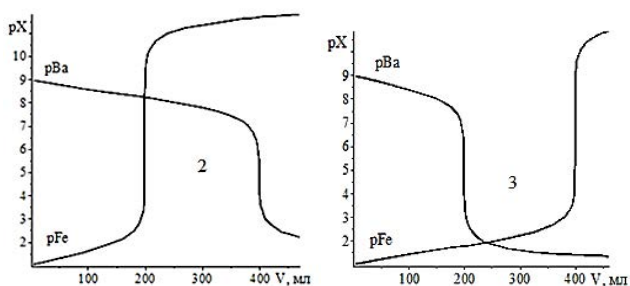


Рис. 2. Криві осаджувального (pBa) і комплексонометричного (pFe) титрування 100 мл суміші {0,05 М Fe₂(SO₄)₃ + 0,05 М Na₂SO₄} розчином 0,05 М барій-динатрій едетату Na₂BaY, одержані в одному титруванні при pH ≈ 2

Рис. 3. Криві осаджувального (pBa) і комплексонометричного (pFe) титрування 100 мл суміші {0,05 М Fe₂(SO₄)₃ + 0,05 М Na₂SO₄} розчином суміші (0,1М ВаCl₂ + 0,025 М трилон Б Na₂H₂Y), одержані в одному титруванні при pH ≈ 2

Зауважимо, що для змішаного кислотно-основного й одночасно осаджувального титрування в багатьох випадках в ролі титранта підходить гідроксид барію, який має оптимальне поєднання властивостей з розчинності, сили основи та осаджувальної здатності. Для осаджувально-комплексонометричного титрування як один з титрантів можна рекомендувати барій-динатрій етилендіамінтетраацетат, котрий є комплексономом помірної міцності, що дозволяє визначати з ним в кислому середовищі катіони, які утворюють міцні комплексономети.

Діючі в змішаному титруванні два фактори (в деяких випадках можливо і більше двох) можуть бути і роз'єднані, наприклад, введеному на рис. 2 прикладі осаджувальний і комплексонометричний фактори можуть задаватись різними нейтральними сполуками, що дає можливість видозмінювати умови титрування: порядок відтитрування компонентів суміші, відстань між точками еквівалентності на кривій титрування (в одиницях об'єму), порядок зміни забарвлення при індикаторному титруванні. Сказане може проілюструвати рис. 3, який ґрунтується на тому же хімізмі, що і рис. 2, але на рис. 3 осаджувальний і комплексонометричний фактори вже роз'єднані, їх співвідношення змінене, що дало можливість змінити порядок відтитрування компонентів (спочатку сульфат-іон, потім катіон заліза). Кінцева точка осаджувального титрування на рис. 3 досягається при більшій концентрації, ніж на рис. 2, тому стрибок на кривій більш перекопливий.

Зауважимо, що взаємодія компонентів титранта між собою (рис. 3) відбувається уже в вихідній стандартній суміші, але нам зручніше враховувати уже кінцевий результат взаємодії з досліджуваною сумішшю. Для реєстрації КТТ осаджувального титрування можна в режимі потенціометричного титрування використати випробуваний іоноселективний електрод на барій [4, с. 225], для реєстрації КТТ комплексонометричного підходить широко застосовуваний індикатор на Fe³⁺ сульфосаліцилова кислота. Можливі й інші варіанти реєстрації обох КТТ.

Суміщення осаджувального та окисно-відновного титрування розглянемо на прикладі системи 100 мл (0,05М FeSO₄ + 0,1М Na₂SO₄ + 0,07М Na₂H₂Y) + V мл 0,1М Ва (NO₂)₂.

Роль трилону Б Na₂H₂Y в даній системі полягає в зміщенні окисно-відновної рівноваги вправо внаслідок зв'язування Fe³⁺, такий прийом використовують в нітриметричному титруванні і без осадження [5, с. 197]. Криві окисно-відновного і осаджувального титрування представлені на рис. 4.

Реєстрацію КТТ осаджувального можна проводити, наприклад, як в попередній системі (потенціометричне титрування до значення pBa = 4,7), а окисно-відновного-застосувати один з індикаторів із значенням E⁰ біля 0,73 В (варіаційний синій, дифеніламін або інші). Оскільки між КТТ окисно-відновного та осаджувального відстань на кривих досить значна, можна рекомендувати роз'єднання діючих факторів осадження і окиснення (BaCl₂ + NaNO₂), зменшивши концентрацію нітриту.

Синергізм двох титриметричних реакцій в значній мірі проявляється в системах типу 100 мл 0,1 М Ва (ОН)₂ + V мл 0,1 М H₃PO₄.

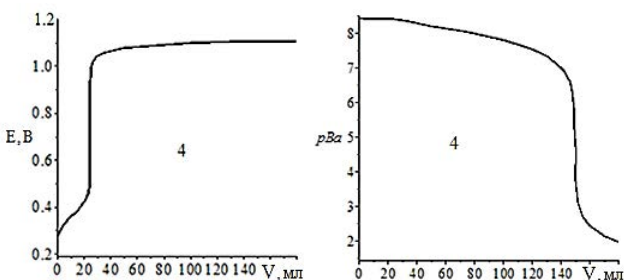
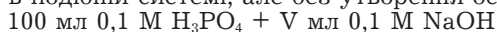


Рис. 4. Криві окисно-відновного (E) та осаджувального (pBa) титрування 100 мл суміші (0,05М FeSO₄ + 0,1М Na₂SO₄ + 0,07М Na₂H₂Y) розчином 0,1М Ва (NO₂)₂, одержані в одному титруванні при pH ≈ 1,5

Внаслідок випадання в осад середнього фосфату барію рівновага реакції нейтралізації зміщується вправо, збільшується повнота протікання нейтралізації й покращується крива титрування. А реакція нейтралізації збільшує повноту осадження фосфату. Зауважимо, що при взаємодії гідроксиду барію з сірчаною кислотою синергізм виражений значно слабше, бо ця кислота набагато сильніша, ніж фосфорна, й дві титриметричні реакції йдуть майже незалежно одна від одної. Ефект синергізму повніше проявляється, коли КТТ по обох видах титрування досягаються одночасно, в останньому випадку при V=66,67 мл. Взагалі в останній системі відбуваються дві реакції різних типів, які можуть виступати в ролі титриметричних, але для вимірювання доцільно використовувати реакцію з кращим стрибком на кривій або зручнішу для реєстрації КТТ. Максимальний коефіцієнт крутизни кислотно-основного титрування в області єдиного стрибка ≈ 4·10⁵ л⁻¹, тобто досить високий, що дозволяє проводити точне індикаторне титрування (для порівняння максимальну можлива крутизна в кислотно-основному титруванні, що досягається в реакції 0,1М сильною

кислоти з 0,1 М лугом, дорівнює $1 \cdot 10^6$ л⁻¹). В той же час при описаному в літературі типовому титруванні в подібній системі, але без утворення осаду



коефіцієнти крутизни набагато менші ($7 \cdot 10^2$ для першого стрибка та $6 \cdot 10^2$ для другого) і точність візуального індикаторного титрування також значно менша. Зауважимо, що запропонований нами порядок титрування (в системі із синергізмом) кращий в порівнянні із зворотним. Такий же позитивний результат, як в системі із синергізмом, можна одержати шляхом добавки BaCl_2 до фосфорної кислоти з наступним титруванням лугом NaOH . В той же час широко рекомендована добавка CaCl_2 до фосфорної кислоти [6, 7] за нашими даними не покращує титрування, бо в системі утворюється осад CaHPO_4 , який при титруванні лугом фосфат каль-

цію. Операції типу «титрування осаду» незручні й аналітики їх уникають.

Висновки і пропозиції. Поєднання в одному акті титриметричних реакцій різних типів може дати не тільки економію часу й реактивів, але й приводити до взаємного зміщення рівноваг й покращувати характеристики титрування. Можна сподіватись, що змішаний метод титрування буде особливо корисним при проведенні серійних однотипних аналізів. Ми вважаємо, що більш детальне дослідження й врахування позитивних наслідків суміщення різних типів титриметричних реакцій дозволить покращити характеристики деяких проблемних титриметричних визначень. Можна вважати, що змішане титрування на основі класичних методів не може мати такого широкого застосування, як титрування моно- методами, бо підібрати умови, оптимальні для проведення одночасно двох титриметричних реакцій, значно важче, ніж для однієї реакції.

Список літератури:

1. Коренман И. М. Новые титриметрические методы / И. М. Коренман. – М.: Химия, 1983. – 176 с.
2. Стецик В. В. Методические аспекты анализа с комбинированием в одном процессе одновременно протекающих титриметрических реакций различных типов / В. В. Стецик // Хімічна термодинаміка і кінетика: збірка доповідей IV Міжнародної наукової конференції / за заг. ред. Ю. Б. Висоцького. – Донецьк: ДВНЗ «ДонНТУ», 2014. – С. 64-65.
3. Стецик В. В. Розрахунки іонних рівноваг в аналітичній хімії з застосуванням математичної комп'ютерної програми Maple / В. В. Стецик. – Донецьк: ДонНУ, 2012. – 132 с.
4. Корыта И. Ионоселективные электроды / И. Корыта, К. Штулик. – М.: Мир, 1989. – 272 с.
5. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). – Кн. 2. Количественный анализ. Физико- химические (инструментальные) методы анализа / Ю. Я. Харитонов. – М.: Высш. шк., 2008. – 559 с.
6. Васильев В. П. Аналитическая химия. – Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2005. – 367 с.
7. Шевчук И. А. Практикум по аналитической химии: гравиметрический и титриметрический методы в анализе природных и промышленных объектов / И. А. Шевчук, Т. Н. Симонова, А. Н. Рокун. – Донецьк: Вебер, 2009. – 392 с.

Стецик В.В.

Донецкий национальный университет

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА С ОДНОВРЕМЕННЫМ ПРОТЕКАНИЕМ В ОДНОЙ СИСТЕМЕ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Аннотация

Объединение в одном титровании двух одновременно протекающих титриметрических реакций разных типов дает экономию времени и реактивов. Вследствие синергизма двух титриметрических реакций могут также улучшаться характеристики кривых титрования. Расчет кривых и управление смешанным титрованием на порядок сложнее, чем в случае единой титриметрической реакции, поэтому для расчета целесообразно использовать математические компьютерные программы. Создать условия, оптимальные для проведения в одном процессе одновременно двух титрований различных типов, значительно сложнее, чем для одного титрования, поэтому смешанное титрование по универсальности не может конкурировать с моно- методами. В работе рассмотрены особенности смешанного титрования на примерах объединения в одном процессе кислотно- основных и осадительных, осадительных и комплексометрических, окислительно- восстановительных и осадительных титриметрических реакций.

Ключевые слова: смешанное титрование, расчет кривых титрования, кислотно- основное титрование, осадительное титрование, окислительно- восстановительное титрование, комплексометрическое титрование.

Stetsyk V.V.

Donetsk National University

METHODOLOGICAL PECULIARITIES OF CHEMISTRY ANALYSIS WITH SIMULTANEOUS PASSAGE OF REACTIONS OF DIFFERENT TYPES IN SINGLE SYSTEM OF TITRATION REACTIONS

Summary

Combination of two simultaneous titration reactions of different types affords to save time and reagents. In consequence of synergism of two titration reactions, titration curve characteristics can be improved. Curve calculation and combined titration control is more difficult than in single titration reaction, therefore it is reasonable to use mathematical software. It is considerably more difficult to create optimal conditions for carrying out two titrations of different types in one simultaneous process than for one titration, therefore combined titration cannot compete with mono-methods in universality. Combined titration peculiarities are considered in the paper by examples of combination of acid-fundamental and precipitating, precipitating and complexometric, acid-reducing and precipitating titration reactions.

Keywords: combined titration, titration curve calculating, of acid-fundamental titration, precipitating titration, acid-reducing titration, complexometric titration.