ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ НА КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИЯ

А.М.ГЕВОРГЯН, М.Ж.ЖАЛИЛОВ, Н.Х.КУТЛИМУРАТОВА, Д.ДЖ.МИХЛИБАЕВА, Г.А.АБДУЛЛАЕВА

Кислота-асосли хоссалари турлича бўлган фон электролитлар ва буфер аралашмаларда индийни ЭДТА эритмаси билан кондуктометрик аниқлаш усули кўрилган. Уни аниқлашнинг шароити оптималлаштирилган, Бриттон – Робинсон универсал буфер эритмасида нейтрал муҳитда олинган натижалар ва эгри чизиқ ҳолати нисбатан яхши эканлиги аниқланган.

Methods of conductometric determination of indium by EDTA on different by acid-base properties phone electrolytes and buffer mixtures are described. Conditions of it's titration were optimized and it was shown that the best by form curves and results of determination were obtained at using universal buffer system.

Актуальность проблемы. Самые разнообразные области применения индия, начиная от ювелирного дела и зубоврачебной практики до изготовления авиационных и космических аппаратов [1], свидетельствует об актуальности и важности проведения научных исследований в этой области науки, техники и промышленности. Поэтому необходимы разработки новых методик определения индия, отличающихся высокими метрологическими характеристиками: экспрессностью, низкими пределами обнаружения, невысокими относительными стандартными отклонениями, меньшими количествами растворов реагента–титранта при определении индия и другими свойствами, приводящими к большой экономии. Индий также применяется и при изготовлении высококачественных подшипников для двигателей, самолетов, автомашин, ресурс эксплуатации которых в пять и более раз превосходит срок службы обычных, подшипников, тем самым констатировать столь высокую важность и его необходимость в нашей жизни [2].

В свете поднятой в работе актуальной проблемы представляло интерес определение макро - и микрограммовых количеств индия в различных по природе модельных смесях, реальных объектах и природных материалах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика определения индия. При выполнении эксперимента был использован 0,1 М раствор индия, для приготовления которого брали его нитратную соль, растворяли в воде и доводили его объем до метки бидистиллятом в мерной колбе (100 мл).

Для определения индия использовали 0,1 М раствор ЭДТА, приготовленный из фиксанала. После проведения такой предварительной подготовительной операции приступили к реализации разработки кондуктометрической методики определения индия раствором ЭДТА.

Используемая аппаратура, металлы, реагенты и растворы. Для титрования индия раствором ЭДТА с целью установления значений pH среды - были применены иономер универсальный ЭВ-74 и pH-метр pH/mV/TEMP Meter P25 EcoMet корейского производства. В работе также были использованы кондуктометр КЭЛ - 1 М 2, ячейка C_1-0,1009, емкостью 20,0 мл, магнитная мешалка марки М М 3 М-5065 и микробюретка первого класса точности.

Все применяемые реактивы имели квалификации «ос.ч.», «х.ч.» и «ч.д.а.». Стандартные растворы индия и других применяемых в работе металлов с концентрацией 1,0 мг/дм^3 готовили растворением их азотнокислых солей в бидистиллированной воде. Рабочие же растворы используемых металлов получали последовательным разбавлением их исходных крепких растворов перед началом проведения эксперимента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [3], в визуальной титриметрии для установления точки эквивалентности (т.э.), как правило, используют цветные индикаторы, то есть вещества, которые при создании соответствующих условий титрования изменяют окраску анализируемого раствора вблизи т.э. В этом плане цветные индикаторы весьма удобны и в большинстве случаев дают вполне удовлетвори-

тельные результаты, однако они иногда неприменимы при титровании окрашенных или мутных растворов. В то же время, при визуальных титрованиях сильно разбавленных растворов, пользуясь цветными индикаторами нельзя выполнить определение металлов с необходимой точностью и для ряда не специфичных реакций не всегда удается подобрать подходящие индикаторы, что значительно усложняет проведение исследования с визуальной индикацией т.э. В этом плане становится особенно актуальным применение инструментальных методов: кондуктометрии, амперометрии, потенциометрии и других, где вместо реагентов-индикаторов используют рабочие электроды, работа которых не зависит от степени изменения окраски анализируемого раствора до и после проведения титрования.

Как правило, при кондуктометрическом титровании происходит изменение общей концентрации электролитов и соответственно электропроводность всего анализируемого раствора. На основе полученных при титровании данных строят график, где по оси абсцисс откладывают число миллилитров пошедшего рабочего титрующего раствора реагента, а ординат – электропроводность всей исследуемой системы. Анализируемый раствор титруют равными порциями титранта, отмечая каждый раз его электропроводность. Полученные результаты наносят на график в виде точек и затем соединяют их линиями. Тем самым получают две кривые, пересечение (экстраполяция) которых соответствует конечной точке титрования (КТТ). Возможен и другой способ определения т.э., где прибор для измерения электропроводности исследуемого раствора соединяют с регистрирующим аппаратом (самописцем) с целью получения более воспроизводимой, непрерывной и точной записи кривой титрования при определении концентрации компонента в анализируемой пробе в процессе проведения кондуктометрического титрования [4].

При подготовке анализируемого раствора в него вводят различные по природе и концентрации фоновых электролитов или буферных смесей, обуславливающих высокую электропроводность исследуемой системы, гашение миграционных токов, лучший массоперенос (транспорт) и другие факторы, влияющие на ход, условия, результаты и другие физико-химические параметры кондуктометрического титрования [5].

Проведенные исследования показали, что характер и форма кривых кондуктометрического титрования индия с помощью ЭДТА в анализируемых растворах, содержащих различные по природе и концентрации буферные смеси или фоновые электролиты зависят от pH среды.

На основе рассмотренных выше электрохимических явлений можно заключить, что лишь только заряженные частицы могут достигать рабочей поверхности электрода за счет миграции, массапереноса (транспорта), диффузии и что особенно важно, лишь только они могут принимать участие в электрохимических процессах. Как правило, в таких реакциях могут вступать и нейтральная молекула деполяризатора и даже ион, имеющий один и тот же заряд. В этих случаях массоперенос осуществляется не за счет миграции, а диффузии и конвекции. Известно, также [6], что диффузия происходит тогда, когда вследствие электронного переноса уменьшение количества деполяризатора на электроде приводит к установлению градиента концентрации по этому веществу между поверхностью электрода и анализируемым раствором. Как принято, конвекция – способ массопереноса, при котором исследуемый раствор каким-либо способом приводят в движение относительно индикаторного электрода его вращением, вибрацией, перемешиванием или периодическими изменениями объема электрода и его рабочей поверхности. Во многих случаях скорость массопереноса является фактором, лимитирующим его взаимодействие с электроактивным веществом, вступающим в электрохимическую реакцию. Такая тесная и непосредственная связь между массопереносом и перемещением заряда существенна и важна при объяснении адекватных электрохимических явлений.

Следует заметить, что исследование этих процессов в значительной мере упрощается, если массоперенос осуществляется одновременно несколькими способами. Проще всего, по крайней мере, хотя бы в масштабе лабораторных условий, необходимо исключить миграцию токов, достигаемую добавлением в исследуемый раствор значительно большой концентрации ($1 \cdot 10^{-1}$ М) хорошо растворимой и сильно диссоциированной соли.

Влияние природы и концентрации буферной смеси на определение индия раствором ЭДТА. Полученные при выполнении эксперимента значения pH среды характерны для реакций комплексообразования индия с ЭДТА, протекающих практически количественно, быстро и полно. Если значение этого параметра будет ниже оптимальной величины, то обратимость реакции усилится, а если выше –то она будет протекать еще полнее.

Нами установлено, что при оптимизированной нейтральной среде (pH 6,21) достаточно хорошо определятся индий(III), образующий наиболее устойчивый комплекс с ЭДТА, где КТТ наблюдается при молярном соотношении компонентов реакции, (металл : реагент) равном 1:1.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что найденные концентрации индия при кондуктометрическом титровании раствором ЭДТА находятся в строгом соответствии с введенными его количествами. Нами также установлено, что из всех выбранных pH сред наилучшим оказалась нейтральная буферная смесь Бриттона-Робинсона, где при определении индия раствором ЭДТА относительное стандартное отклонение (Sr) не более 0,091.

При кондуктометрическом титровании индия раствором ЭДТА установлено, что даже незначительный избыток количества буферной смеси мешает его титрованию, заметно изменяя положения т.э., (рис.1) и лишь тогда, когда содержание фонового электролита находится выше установленного диапазона его концентраций и при добавлении же больше необходимого количества (0,25 мл и больше), изменяется т.э. и она не совпадает с математическим расчетом и теоретически ожидаемой КТТ (рис.2)

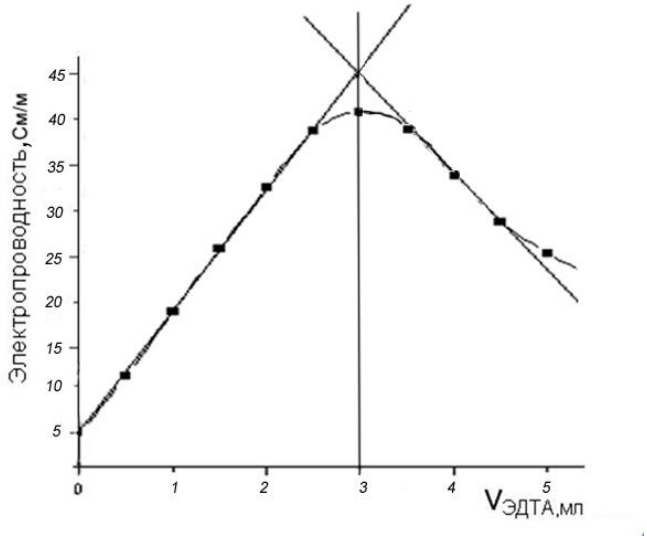

Рис.1 кривая кондуктометрического титрования индия раствором ЭДТА его т.э., равна 3,0 мл. при оптимальном наборе по очередности компонентов анализируемой пробы.

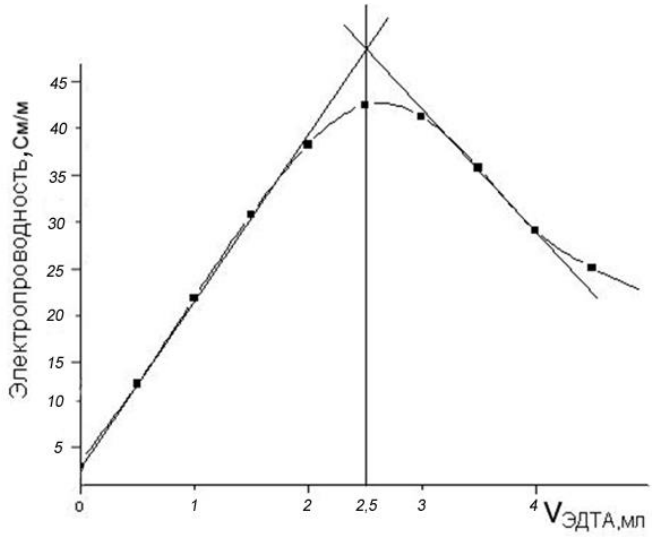

Рис. 2 кривая кондуктометрического титрования индия раствором ЭДТА, где т.э. равна 2,5 мл при не оптимальном (произвольном) по очередности компонентов наборе компонентов анализируемой пробы.

На основе полученных экспериментальных данных можно заключить, что очередность введения в анализируемую пробу растворов металла, буфера и дистиллированной воды влияет на ход и результаты кондуктометрического титрования индия. Оптимальная очередность (в объеме анализируемой пробы 25 мл) сливания компонентов раствора следующая:

5 мл бидистиллята, определенное-необходимое количество раствора титруемого металла (2 мл), 0,1-1,2 мл буферного раствора, доведение до метки общего объема титруемого раствора бидистиллятом (25 мл).

Однако, следует заметить, что при переходе от слабокислых в нейтральную среду комплексообразование индия с ЭДТА улучшается, а при переходе к слабо основной, ухудшается образование его основных комплексов, что значительно изменяет условия кондуктометрического титрования, соответственно ухудшаются вид кривых и результаты определения индия.

При кондуктометрическом титровании In(III) раствором ЭДТА образованные высокоустойчивые комплексы, в соответствии с теоретическими предпосылками и кривыми титрования имеют наилучшие по форме кривые и изломы в т.э. при pH 5,71-7,33. Такой вид кривых объясняется увеличением концентрации ионов водорода, полученного по ходу титрования до т.э. и понижением их содержания после нее. Полученные при этом результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты влияния концентрации буферной смеси на кондуктометрическое определение 1,14 мг индия раствором ЭДТА (P = 0,95; $\bar{x} \pm \Delta X$)

№/№ п/п	Универсальный буфер Бриттона-Робинсона, pH	Найдено индия, мг	n	S	S_r
1	5,46	1,21±0,11	5	0,09	0,074
2	5,71	1,22±0,16	4	0,10	0,082
3	6,21	1,05±0,25	5	0,12	0,114
4	6,55	1,16±0,09	5	0,08	0,069
5	6,93	1,15±0,11	4	0,07	0,061
6	7,30	1,09±0,26	4	0,10	0,092
7	7,65	1,18±0,11	5	0,09	0,076
8	8,05	1,12±0,07	5	0,06	0,053
9	8,55	1,11±0,08	4	0,05	0,045

Из данных таблицы 1 можно заключить, что кондуктометрическое титрование индия раствором ЭДТА в присутствии различных количеств буферной смеси (Бриттона-Робинсона) вполне возможно, поскольку полученные при этом результаты правильны и воспроизводимы с относительным стандартным отклонением (Sr), не превышающим 0,092.

Для установления точности кондуктометрического титрования индия раствором ЭДТА нами проведено титрование его различных количеств с параллельным повторением каждого определения, (не менее четырех раз) результаты которого приведены в таблице 2.

Таблица 2

Введено индия, мг	Найдено индия, мг	n	S	S_r
1,14	1,18±0,11	5	0,09	0,076
2,28	2,15±0,13	5	0,11	0,051
4,56	4,49±0,16	4	0,10	0,022
9,12	9,10±0,09	4	0,06	0,006
18,24	18,29±0,08	5	0,07	0,004

Результаты кондуктометрического титрования различных количеств индия(III) стандартным раствором ЭДТА (P = 0,95; $\bar{x} \pm \Delta X$; $V_{общ}$=25,0 мл)

Как видно из данных таблицы, при кондуктометрическом титровании миллиграммовых содержаний индия раствором ЭДТА получаются достаточно точные результаты, причем во всех случаях найденные количества соответствуют его введенным концентрациям с относительным стандартным отклонением (S_r), не превышающим 0,079, что свидетельствует о высокой воспроизводимости разработанной нами кондуктометрической методики и правильности полученных при этом данных.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Бусев А.И. Аналитическая химия индия.- Москва,1958.- 242 с.

2. http//: www.krugosvet.ru/articles.

3. Худякова Т.А., Крешков А.П. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа.- М.: Химия, 1976.- 304 с.

4. Мешкова Л.А. Теоретические основы кондуктометрического анализа солей металлов.- Горький: Наука и техника, 1972.- 236 с.

5. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И., Алов Н.В., Гармаш А.В., Барбалат Ю.А. Основы аналитической химии. В 2 кн., Кн. 2. Методы химического анализа.- М.: Высшая школа.- 2002.- 494 с.

6. Бокрис Дж. Новые проблемы современной электрохимии.- М.: ИЛ, 1993.- 509 с.

Ўзбекистон миллий университети
2011 йил 10 мартда қабул қилинган.