

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ $Vi(III)$ С ПОМОЩЬЮ
ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТА МЕТОДОМ АМПЕРОМЕТРИИ В
СМЕШАННОЙ СРЕДЕ

Р. М.Калонов, М.Давронкулов

Джизакский государственный педагогический университет

E-mail: rustamkalonov01@gmail.com

ИНФОРМАЦИЯ О
СТАТЬЕ

АННОТАЦИЯ:

ИСТОРИЯ СТАТЬИ:	<i>Показана возможность</i>
<i>Received: 19.12.2025</i>	<i>амперометрического титрования ионов</i>
<i>Revised: 20.12.2025</i>	<i>$Vi(III)$ раствором диэтилдитиокарбомата</i>
<i>Accepted: 21.12.2025</i>	<i>натрия (ДДТКNa) с использованием двух</i>
	<i>платиновых индикаторных электродов.</i>
КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:	<i>Оптимизированы условия титрования в</i>
<i>амперометрическое</i>	<i>средах, различающихся по кислотно-</i>
<i>титрование, $Vi(III)$,</i>	<i>основным свойствам, на основе токов</i>
<i>диэтилдитиокарбомат</i>	<i>анодного окисления реагента и катодного</i>
<i>натрия, платиновые</i>	<i>восстановления ионов $Vi(III)$. В результате</i>
<i>индикаторные</i>	<i>достигнуто улучшение метрологических</i>
<i>электроды,</i>	<i>характеристик метода, что обеспечивает</i>
<i>метрологические</i>	<i>перспективы его применения при контроле</i>
<i>характеристики.</i>	<i>состава природных объектов и</i>
	<i>промышленных материалов.</i>

Амперометрические методы титрования с одним или двумя поляризованными электродами являются одними из наиболее точных для определения конечной точки. Разработка таких методик позволяет надежно определять микроконцентрации металлов с высокой воспроизводимостью и правильностью результатов даже при значительных вариациях состава анализируемых объектов.

Амперометрическое титрование $Vi(III)$ с двумя платиновыми электродами рекомендуется проводить при напряжении не ниже 0,3 В на ацетатном, 0,4 В на нитратном и 0,5 В на перхлоратном фоне, что обеспечивает одновременное анодное окисление титранта и катодное восстановление кислорода. Для оптимизации метода изучали влияние напряжения (0,3–1,1 В), природы и концентрации фонового электролита, присутствия инертного растворителя, посторонних катионов, мешающих анионов и комплексообразующих соединений.

С учётом того, что ионы Vi(III) достаточно легко восстанавливаются уже при нулевом потенциале платинового электрода, в процессе титрования возможно использование более низких напряжений, порядка 0,3–0,5 В.

В первом случае индикаторный ток появляется после достижения точки эквивалентности за счёт процессов окисления свободного ДДТКNa на аноде и восстановления кислорода на катоде, при этом кривая титрования имеет возрастающий характер. Во втором случае на начальном этапе титрования наблюдается повышенный ток, обусловленный одновременным восстановлением титруемых катионов на катоде и окислением растворителя на аноде. По мере приближения к точке эквивалентности данный ток, ограниченный концентрацией титруемых ионов, постепенно уменьшается, а после её прохождения, аналогично первому случаю, регистрируется монотонное увеличение тока вследствие окисления свободного ДДТКNa и восстановления кислорода.

Экспериментально установлено, что наиболее корректная форма кривых титрования достигается в смеси перхлората лития и хлорной кислоты, тогда как наименее удовлетворительные результаты наблюдаются на ацетатном фоне калия, что связано с частичным образованием вторичных дитизонатных комплексов титруемых металлов (рис. 1).



При амперометрическом титровании (АТ) ионов Vi(III) раствором ДДТКNa наилучшие по форме кривые титрования регистрируются в присутствии ацетата калия. На других фонах кривые имеют менее четкую форму, наблюдается больший разброс точек и дополнительный излом на левой ветви кривой.

Эксперименты показали, что оптимальные кривые и корректные результаты титрования Vi(III) достигаются при напряжении на индикаторных электродах не ниже 0,5 В. При напряжении ниже 0,5 В правая восходящая ветвь амперометрической кривой становится пологой и быстро теряет линейность, что снижает воспроизводимость и точность результатов.

Исследования показали, что определение Bi(III) является корректным при напряжении 0,3–0,95 В (смещение по статистике t с доверительной вероятностью 0,95 незначительно). При напряжении ниже 0,5 В правая ветвь теряет крутизну, линейный участок укорачивается, что снижает надежность определения конечной точки титрования.

Так как кислотно-основные свойства и концентрация фонового электролита существенно влияют на форму кривой и результаты титрования, изучалось влияние природы и концентрации фонового электролита при напряжении 0,5–0,8 В. Были исследованы три фоновых электролита: ацетат калия (основной), нитрат лития (нейтральный) и перхлорат лития (кислый).

Опыты показали, что титрование Bi(III) раствором ДДТКNa при концентрации фонового электролита 0,1–0,3 М проходит быстро, форма кривой, четкость и положение конечной точки практически не изменяются. При концентрации фона выше 0,5 М правая ветвь теряет крутизну и линейность, область плавного перехода увеличивается, а положение конечной точки смещается в сторону завышения. При низкой концентрации фона правая ветвь кривой становится изогнутой, а конечная точка слегка смещается.

Для оценки возможности применения предлагаемого амперометрического метода с двумя индикаторными электродами для определения ионов металлов непосредственно в экстрактах или органических объектах было изучено влияние таких растворителей, как четыреххлористый углерод, хлороформ, бензол, на условия и результаты титрования. Титрование проводилось при оптимальных условиях, за исключением замены части протолитического растворителя на инертный растворитель (от 10 до 60 об.%).

Исследования показали, что добавление небольшого количества инертного растворителя (не более 30–40 об.%) повышает четкость кривой титрования и, соответственно, точность определений. Оптимальное содержание инертного растворителя зависит от его природы: хлороформ — 45 об.%, бензол — 50 об.%, метилэтилкетон — 40 об.%.

Для статистической оценки правильности и воспроизводимости методики были проведены амперометрические титрования различных количеств Bi(III) раствором ДДТКNa на разных фоновых электролитах в уксусной кислоте, n -пропанол и ДМФА с 30 об.% CHCl_3 , при большом числе параллельных определений. Условия титрования: 0,25 М ацетат калия, напряжение на электродах 0,80 и 0,65 В, объем исследуемого раствора 10,0 мл, концентрация титранта 0,004 М.

Результаты, обработанные методом математической статистики, показали высокую воспроизводимость и соответствие количеству титруемого металла. Относительное стандартное отклонение титрования 10–1000 мкг ионов металлов не превышало 0,039.

Обменная реакция $\text{Bi}^{3+} + 3\text{ДДТКNa} \rightleftharpoons 3\text{Na}^+ + \text{Bi}(\text{ДДТК})_3$ должна протекать количественно.

Таблица 1

Результаты АТ различных количеств $\text{Bi}(\text{III})$ раствором ДДТКNa на фонах 0,25 М по ацетату калия и 0,15 М по нитрату лития в ДМСО ($\Delta E=0,60 \text{ В}$) ($P=0,95; \bar{x} \pm \Delta X$)

Природа и концентрация фона, моль/л	Введено $\text{Bi}(\text{III})$, мкг	Найдено $\text{Bi}(\text{III})$, мкг	n	S	S_r
Ацетат калия, 0,25	11,32	11,32±0,17	3	0,092	0,007
	44,42	44,31±0,34	4	0,245	0,004
	177,70	169,40±1,53	3	0,62	0,004
	110,80	112,38±1,80	4	1,13	0,002
	20,48	20,34±0,92	4	0,57	0,055
Нитрат лития, 0,15	61,91	61,65±1040	7	0,43	0,010
	67,64	66,28±1,66	4	1,04	0,006
	170,56	166,28±1,66	4	1,74	0,003

Статистическая оценка точности разработанных методик подтверждена многократными параллельными повторениями каждого титрования различных количеств ионов висмута растворами ДДТКNa в уксусной кислоте, н-пропаноле, ДМСО, ДМФА и их смесях с некоторыми инертными растворителями. Исследования проводились в присутствии 0,25 М ацетата калия, 0,20 М перхлората лития и 0,15 М нитрата лития при напряжении на индикаторных электродах в диапазоне 0,60–0,90 В.

В таблице 1 приведены результаты определения 10–1000 мкг $\text{Bi}(\text{III})$, показывающие высокую правильность и воспроизводимость: относительное стандартное отклонение не превышает 0,055, а погрешность — 2,0 %. Скорость титрования одинакова на фоне 0,25 М ацетата калия или натрия и на фоне 0,20 М перхлората лития, при этом результаты остаются корректными. В отличие от $\text{Bi}(\text{V})$, область плавного искривления кривых $\text{Bi}(\text{III})$ шире из-за меньшей устойчивости его карбаминатного комплекса, но положение конечной точки титрования сохраняется и пропорционально количеству титруемого висмута(III).

Содержание примесей воды в используемых растворителях является важным фактором, влияющим на условия и результаты амперометрического титрования ионов металлов. Влияние воды на форму кривых и результаты титрования $\text{Bi}(\text{III})$ было тщательно изучено.

Эксперименты показали, что добавление воды существенно изменяет форму кривой: с увеличением её содержания правая ветвь становится круче, а левая — более

пологой, приближаясь к горизонтали. Это расширяет область плавного искривления и затрудняет точное определение конечной точки титрования.

При содержании воды до 20 об.% равновесие реакции достигается быстрее, правая ветвь кривой крутая, а участок закругления короткий. При превышении 25 об.% наблюдается выпадение осадка, что мешает точному определению ионов из-за пассивации электродов и адсорбции сульфидных осадков.

Таким образом, четкие кривые и корректные результаты титрования Bi(III) обеспечиваются при содержании воды не более 15–20 об.%. Более высокие концентрации воды приводят к занижению результатов, что связано с переходом части висмута(III) в Bi(V) и отсутствием взаимодействия с карбаминат-анионами.

Для нахождения конечной точки при большом интервале плавного закругления использовался уточнённый метод В.А. Хадеева [3, с. 2090–2098].

Для оценки селективности амперометрического титрования Bi(III) изучалось влияние различных маскирующих комплексантов в смеси протолитического и инертного растворителей (70 : 30 об.%).

Эксперименты показали, что в присутствии хлорид-, фторид-, оксалат-, тартрат- и других анионов форма кривых изменяется незначительно: увеличивается область плавного искривления и слегка уменьшается крутизна левых ветвей. Хлорид-ионы при превышении 500-кратного молярного количества ухудшают кривую, ток становится нестабильным, а при 750-кратном титрование становится невозможным.

Анионы винной, щавелевой и лимонной кислот в 320-, 20- и 450-кратных молярных количествах соответственно не мешают титрованию; форма кривой практически не изменяется. В отличие от них, фторид-ионы и ЭДТА оказывают сильное мешающее влияние.

Фенантролин в эквимолярном количестве снижает результаты титрования Bi(III) , тогда как моноэтаноламин в 50–60-кратных молярных количествах не влияет на процесс. Для повышения селективности определения рекомендуется использовать тартрат-, цитрат-анионы, ЭДТА, фторид- и оксалат-анионы в качестве маскирующих агентов.

На фоне 0,20 М перхлората лития титрование Bi(III) не нарушается при 60-кратном содержании Sn(II) и Pb(II) , 20-кратном Ni(II) и Co(II) , 5-кратном In(III) и Zn(II) . Катионы, не образующие тиокарбаминатных комплексов, практически не мешают титрованию в любых количествах. При увеличении концентрации постороннего катиона правая ветвь кривой теряет крутизну, а конечная точка смещается в сторону завышения.

Литература

1. Геворгян А.М., Талипов Ш.Т., Хадеев В.А., Мухамеджанова Д.В. // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. №10. С. 2026 – 2028.
2. Фишер Р.А. Статистические методы для исследователей, занимающихся определением благородных элементов. – М.: Мир, 1988. – 287 с.
3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Электрохимические методы анализа. // – М: Высшая школа, 2010. - Кн. 2. - С.148-157; 302; 309-340.
4. Yakhshieva Z. // Austrian Journal of Technical and Natural Science. Austria. -2015. - № 5-6. -Р. 151-154
5. Геворгян А.М., Яхшиева З.З., Киреев Г.В. Тез. докл. Респ. научно-прак. конф. «Кимёнинг долзарб муаммолари». – Самарканд, 2009. – С. 65-66.
6. Геворгян А.М., Яхшиева З.З. Использование тиацетамида в его различных таутомерных формах при комплексообразовании с Pt (IV), Pd (II) и Au (III). // Хим. и химич. технология. - Ташкент. - 2012. №1. - С. 48-49.