

ПАНФИЛОВ ПАВЕЛ ВЛАДИМИРОВИЧ

**НИЗКОДЕНТАТНЫЕ ЛИГАНДЫ
КАКТИТРАНТЫВКОМПЛЕКСОМЕТРИИ
(МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ
АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ МЕТОДА)**

02.00.02 - Аналитическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**



Томск 2004 г.

Работа выполнена на кафедре аналитической химии
Омского государственного университета

Научный руководитель

доктор химических наук,
профессор Вершинин В.Л.

Официальные оппоненты

доктор химических наук,
профессор Марьянов Б.М.

кандидат химических наук
доцент Романенко С.В.

Ведущая организация:

Саратовский государственный университет им. НХ. Чернышевского

Защита состоится ~~4 апреля~~ 2004 г. в 14.30 часов

на заседании диссертационного совета Д 212269.04

при Томском политехническом университете по адресу:

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, ТПУ, 2 корпус,

химико-технологический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке

Томского политехнического университета по адресу: ул. Белинского, 53

Автореферат разослан ~~и дата~~2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат химических наук, доцент



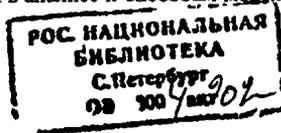
Гиндуллина Т.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. В настоящее время в химическом анализе широко применяются методики титриметрического определения металлов, основанные на реакциях комплексообразования с участием полидентатных лигандов (комплексонов). При анализе реальных объектов неселективность соответствующих реакций приводит к необходимости маскирования или отделения мешающих веществ, что усложняет анализ, увеличивает его продолжительность и ухудшает метрологические характеристики. Известно, что реагенты, являющиеся моно- и бидентатными лигандами, например фториды, реагируют с ионами металлов более селективно, чем комплексоны. Однако использование низкодентатных (НДЛ) реагентов в качестве титрантов многие авторы не считают перспективным вариантом, поскольку из-за ступенчатого характера процесса в ходе реакции обычно образуется смесь недостаточно прочных комплексов разной насыщенности и на логарифмической кривой титрования отсутствуют скачки. Лишь в отдельных, довольно редких случаях на реальной кривой титрования наблюдали отчетливый скачок, а результаты титрования оказывались достаточно точными, несмотря на потенциальную возможность образования смеси продуктов. Соответствующие реакции обычно находят случайно, а оптимальные условия их применения определяют эмпирически. Желательно систематическое исследование этого вопроса, в частности - создание теоретически обоснованных критериев для целенаправленного отбора перспективных НДЛ-титрантов. Эту задачу можно решить методами математического моделирования процесса титрования ионов металла (М) НДЛ-реагентами (R), основываясь на данных об устойчивости образующихся комплексов. Здесь возможны два подхода. Первый - компьютерное моделирование кривых титрования (A.J.Duyssen, V.Tripathi, N.Ingri, В.П.Васильев, Д.В.Калашников и др.). Задача решается численным методом для каждого случая в отдельности, поэтому получить таким образом общие критерии отбора титрантов нельзя. Второй подход - алгебраическое моделирование (А.Рингбом, В.А.Хадеев, В.И.Булатов, G Den Voef и др.). Ранее так моделировали процессы, ведущие к образованию единственного продукта (MR или MR_n), а также смеси MR и MR₂. Более сложные случаи не изучены. Детальные исследования в этой области ранее не проводились.

Цель работы - систематически исследовать и использовать аналитические возможности, связанные с применением в комплексометрии низкодентатных лигандов в качестве селективных титрантов. Для достижения указанной выше цели в ходе исследования необходимо было решить следующие задачи:

- систематизировать данные по применению НДЛ-титрантов в анализе и способам моделирования комплексометрического титрования;



- разработать достаточно простую модель процесса титрования, адекватную даже в условиях ступенчатого комплексобразования, и вывести количественные критерии для априорной оценки числа, положения и высоты скачков на логарифмической кривой титрования;
- разработать алгоритм поиска перспективных НДЛ-титрантов с применением компьютерных баз данных; выбрать наиболее подходящие НДЛ-титранты для ряда переходных металлов и выявить оптимальные условия проведения соответствующих реакций;
- проверить адекватность соответствующих моделей, критериев и алгоритмов, а также применимость выбранных реагентов для проведения титрований;
- разработать методики потенциметрического титрования переходных металлов выбранными НДЛ-титрантами, исследовать селективность методик, определить их метрологические характеристики и апробировать эти методики в анализе реальных объектов (сплавов).

В данном исследовании основное место занимает алгебраическое моделирование, его применяли для прогнозирования числа, высоты и положения скачков, для оценки минимальной концентрации определяемого вещества и систематической погрешности титрования. Компьютерное моделирование использовали для первоначальной проверки прогнозов, оптимизации условий титрования и прогнозирования влияния посторонних веществ. Основной способ проверки прогнозов и применения результатов - потенциметрическое титрование.

Тематика работы зарегистрирована во ВНИЦентре (№ ГР 01-2002 04679), исследования выполнялись при финансовой поддержке Минобразования (единый заказ-наряд), ФЦП "Интеграция" и Омского госуниверситета (грант "Молодым ученым ОмГУ\ 2002-2003 гл\).

Научная новизна заключается в том, что:

- впервые разработаны модель и количественные критерии, позволяющие в практически важных случаях прогнозировать (даже без применения ЭВМ) число, положение и высоту скачков на кривой комплексометрического титрования;
- показано, что при образовании в ходе реакции единственного продукта - комплекса MRg точка перегиба на логарифмической кривой титрования не совпадает с точкой эквивалентности, и это ведет к систематически завышенным результатам титрования (безындикаторная погрешность, БП). Впервые установлена зависимость величины БП от состава и прочности образующегося комплекса, а также от начальных концентраций реагентов;
- разработан алгоритм априорного отбора НДЛ-титрантов, дающих единственный, отчетливо выраженный и несмещенный скачок на кривой титрования при образовании смеси комплексов разной насыщенности;
- для углубленного исследования отобрано 33 реагента - перспективные титранты для Си, Cd Pb, Ge и Hg. БОЛЬШИНСТВО реагентов в качестве титрантов ранее не использовалось;

- разработан способ быстрой априорной оптимизации условий комплексометрического титрования (выбор pH и т.п.) в условиях ступенчатого комплексообразования;
- установлено, что в оптимизированных условиях анализа некоторые НДЛ-титранты не уступают комплексонам по точности результатов анализа. Они являются более селективными, хотя и менее чувствительными реагентами, чем ЭДТА и другие комплексоны, а потому перспективны для анализа многокомпонентных смесей.

Практическое значение работы

- доказана возможность использования 6 НДЛ-реагентов для потенциометрического титрования ионов переходных металлов с применением ион-селективных электродов; определены метрологические характеристики титриметрических определений и пороговые концентрации мешающих ионов;
- разработаны методики комплексометрического титрования Cu^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} и Pb^{2+} отобранными НДЛ-реагентами. В ходе анализа медных сплавов предварительное отделение и маскирование посторонних металлов при использовании данных методик не требуются.

Положения, выносимые на защиту

1. Система теоретических критериев, позволяющих прогнозировать число, положение и высоту скачков на кривой титрования ионов металла НДЛ-титрантом.
2. Способы априорной оценки величины безындикаторной погрешности, возникающей в ходе комплексометрического титрования при образовании комплекса MR_n .
3. Алгоритм отбора перспективных НДЛ-титрантов на основании термодинамических и условных констант устойчивости комплексных соединений и перечни перспективных НДЛ-титрантов для определения Си, Cd, Fe, Hg и Pb.
4. Титриметрические методики для определения переходных металлов в медных сплавах, не требующие маскирования или предварительного отделения мешающих веществ.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на X Всероссийской студенческой конференции "Проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Екатеринбург, 2000), на Всеукраинской конференции по аналитической химии, посвященной 100-летию Н.П.Комаря (Харьков, 2000), на IV Всероссийской конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока" (Новосибирск, 2000), на конференции "Молодые ученые на рубеже третьего тысячелетия" памяти В.А.Коптюга (Омск, 2001), на XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001), на конференции "Актуальные проблемы аналитической химии" (Москва, 2002), на конференции "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий" (Томск, 2002) на Международном форуме "Аналитика и аналитики" (Воронеж, 2003).

Публикации. По результатам работы сделано 16 публикаций в виде статей и тезисов доклада, составлены и депонированы 3 отчета о НИР.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и приложения, содержит 136 страниц текста (без учета приложения), 20 рисунков, 46 таблиц. Библиографический список содержит 136 наименований.

В *первой главе* рассматриваются способы и результаты моделирования комплексометрического титрования. Приведена сводка методик, в которых использовались реакции с участием НДЛ-титрантов. *Вторая глава* содержит теоретические выкладки, приводящие к критериям существования скачков, оценкам их высоты и погрешности титрования. В *третьей главе* описан алгоритм и результаты отбора НДЛ-титрантов с применением вышеуказанных критериев. Приведены также результаты компьютерных экспериментов. В *четвертой главе* описаны приборы, реагенты и методики потенциометрического титрования с применением ион-селективных электродов. Приведены метрологические характеристики методик, данные по их селективности (в сопоставлении с комплексометрическим титрованием), результаты анализа стандартных образцов по разработанным методикам.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Применение теории ступенчатого комплексообразования для моделирования процессов титрования с участием НДЛ-титрантов

Выбор модели. В работе использовалась модель, допускающая одновременное образование ряда моноядерных комплексов (от MR до MR_n). Конкурирующие реакции протонирования или маскирования M и/или R, величину pH и ионную силу раствора учитывали, применяя условные константы устойчивости. Модель не предполагает образования полиядерных, протонированных и смешанных комплексов, устойчивость которых недостаточно изучена, а также протекания конкурирующих реакций осаждения и окисления-восстановления. Считали, что посторонние металлы отсутствуют, а pH, объем, температура и ионная сила раствора в ходе титрования остаются неизменными. Модель не учитывает скоростей образования и разрушения комплексов. Ограничения обоснованы тем, что на практике титрования обычно проводят при комнатной температуре в буферных средах с высокой ионной силой, а после добавления каждой порции титранта успевают установиться равновесие.

Отметим, что компьютерное моделирование кривых комплексометрического титрования может быть проведено с применением гораздо более сложных моделей и, соответственно, должно давать более точные прогнозы. Поэтому прогнозы, полученные алгебраическим способом в рамках описанной выше модели, проверяли, сопоставляя их с результатами компью-

терного моделирования по известной программе DVK Complexometry. Адекватность последних, в том числе при образовании смеси комплексов, была доказана ранее Д.В.Калашниковым с применением потенциометрического контроля процесса.

Способ моделирования. Алгебраическое моделирование взаимодействия металла М с титрантом R обычно включает следующие операции: выбор химической модели процесса, составление условий материального баланса, преобразование их на основе закона действующих масс в систему линейных или нелинейных уравнений, упрощение этих уравнений после ввода дополнительных постулатов. Решение упрощенных уравнений для некоторых моментов титрования ведет к алгебраическим формулам, связывающим высоту (ДрМ) скачков на логарифмической кривой титрования с величинами констант устойчивости образующихся комплексов и начальной концентрацией М (См)- Преобразование этих формул позволяет получить критерии существования скачков, а затем и оценить возможность титрования с заданной точностью. Данный способ моделирования ранее применялся лишь для относительно простых случаев. Так, А.Рингбом вывел критерии возможности комплексометрического титрования с заданной погрешностью для реакции образования MR. Мы стремились получить аналогичные критерии для более сложных процессов - для образования MR_n и для одновременного образования смеси комплексов. Условия материального баланса в последнем, наиболее сложном случае приводят к уравнениям:

$$C_M = [M] + [MR] + [MR_2] + \dots + [MR_n] \quad (1)$$

$$C_R = [R] + [MR] + 2 [MR_2] + \dots + n [MR_n] \quad (2)$$

Если известны все общие концентрационные константы устойчивости (K_i) образующихся комплексов, то можно выразить слагаемые вида $[MR_i]$ через общие константы устойчивости (концентрационные или условные) и получить систему из двух нелинейных уравнений с неизвестными $[M]$ и $[R]$. Решить эти уравнения в численном виде для отдельной реакции можно, но так нельзя получить обобщенные критерии существования скачков. Для упрощения задачи надо прежде всего найти граничные условия (соотношения констант и начальных концентраций), при выполнении которых в титруемом растворе вблизи i -ой точки эквивалентности доминирует комплекс MR_i .

Условия доминирования MR^* . Для доминирования MR, одновременно должны выполняться два независимых условия: а) высокий выход MR, по сравнению со свободным М; б) высокий выход MR_j по сравнению с другими, более насыщенными и менее насыщенными комплексами. Рассматривая условие (а), пренебрегаем образованием других комплексов, а рассматривая (б), пренебрегаем свободным М. Уточним условие (а). Пусть $[MR_j] > 100[M]$. Учитывая, что в т. экв-И - $i [M]$, после подстановок и логарифмирования получаем:

$$\lg K_i > 2(i+1) + i p_{C_M} - i \lg(i) \quad (3)$$

Подставив в (3) целочисленные значения t , получаем набор частных критериев для комплексов разной стехиометрии (табл.1).

Таблица 1. Критерии существования скачков на кривой титрования, отвечающие условию (а)

Тип комплекса	Критерий	Частный случай для $pC_M=2$
MR	$\lg K_1 > pC_M + 4$	$\lg K_1 > 6$
MR ₂	$\lg K_2 > 2pC_M + 5,4$	$\lg K_2 > 9,4$
MR ₃	$\lg K_3 > 3pC_M + 6,6$	$\lg K_3 > 12,6$
MR ₄	$\lg K_4 > 4pC_M + 7,6$	$\lg K_4 > 15,6$

Рассмотрим теперь условие (б). Вблизи точки эквивалентности, соответствующей образованию MR_i, можно учитывать присутствие MR_i и двух "соседних" комплексов (MR_{i-1} и MR_{i+1}), пренебрегая остальными. Такое приближение уже использовалось в работах по теории ступенчатого комплексобразования, начиная с классических работ А.К.Бабко, и оно обычно не приводит к значимым ошибкам. В рамках "трехкомплексного" приближения уравнения (1) и (2) существенно упрощаются:

$$C_M = [MR_{i-1}] + [MR_i] + [MR_{i+1}] \quad (4)$$

$$C_R = (i-1)[MR_{i-1}] + i[MR_i] + (i+1)[MR_{i+1}] \quad (5)$$

Пусть f - молярное соотношение реагентов R и M, $f = C_R/C_M$. Определяя равновесные концентрации комплексов через ступенчатые константы k_i и k_i^* , выразим f как функцию от $[R]$:

$$f = (i-1 + ik_1[R] + k_1 k_{i+1}[R]^2 + i k_1 k_{i+1}[R]^2) (1 + k_1[R] + k_1 k_{i+1}[R]^2)^{-1} \quad (6)$$

Из (6) получаем, что в рамках трехкомплексного приближения при $f = i$

$$[R] = (k_1 k_{i+1})^{-0,5} \quad (7)$$

В этот момент α_i - степень образования MR_i - равна:

$$\alpha_i = k_1 [R] (1 + k_1 [R] + k_1 k_{i+1} [R]^2)^{-1} \quad (8)$$

Анализ показывает, что при ступенчатом комплексобразовании максимально возможный выход MR_i наблюдается именно при $f = i$. Подстановка (7) в (8) позволяет найти α_i в i -ой точке эквивалентности, где эта величина определяется лишь параметром T - соотношением

$$\alpha_i = \sqrt{T} \cdot (2 + \sqrt{T})^{-1} \quad (9)$$

$$\Delta \lg k_i = \lg k_i - \lg k_{i+1} > 4,6 \quad (10)$$

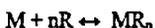
Соотношение (10) - второй критерий доминирования MR_i. Оно аналогично известному в теории кислотно-основного титрования "правилу четырех единиц", но является более стро-

гим. Соотношение (10) неприменимо лишь для образования наиболее насыщенного комплекса MR_n. В диссертации показано, что преобразования уравнений (1) и (2), аналогичные вышеприведенным, для MR_n приводят к критериальному соотношению:

$$\lg k_n > pC_M + 4 \quad (11)$$

В отсутствие конкурирующих реакций протолита, маскирования и т.п. титрование ведет к явномудоминированию MR_i ($\alpha_i > 0,99$) при $f \approx i$, если термодинамические или концентрационные константы устойчивости одновременно подчиняются независимым и дополняющим друг друга критериям (3) и (10,11). Чтобы учесть конкурирующие реакции, следует проверить подчинение тем же критериям условных констант устойчивости, рассчитанных с учетом констант равновесия конкурирующих реакций.

Высота и положение скачка при образовании единственного продукта MR, Ситуация сильно упрощается, если MR_n образуется не ступенчато, а в одну стадию:



В этом случае критерий (3) является достаточным условием доминирования MR_n в т.экв. Нелегко вычислить значения рМ для границ предполагаемого скачка:

$$\text{при } \tau = 0,99 \quad pM = pC_M + 2 \quad (12),$$

$$\text{при } \tau = 1,01 \quad pM = \lg K_n - (n-1)pC_M + 2n \quad (13).$$

Здесь символом $\tau = C_R / nC_M$ обозначена степень оттитрованности металла. Вычитая (12) из (13), получаем приближенную формулу для оценки высоты скачка ($\pm 1\%$):

$$\Delta pM = \lg K_n - npC_M - 2(n+1) \quad (14)$$

Правильность формулы (14) подтверждена сопоставлением с результатами компьютерного моделирования кривых титрования. Адекватность ее ограничена условием близости выхода комплекса к 100%. При невыполнении условия (3) формула (14) дает завышенную оценку ΔpM . При протекании побочных реакций с участием M и R формула (14) остается пригодной для оценки высоты скачка по условной константе устойчивости. Формула (14) соответствует обычным представлениям о росте скачков при переходе к более устойчивым продуктам, более концентрированным растворам и при подавлении побочных реакций. При прочих равных условиях ΔpM при образовании MR_n меньше, чем при образовании MR, поэтому использование НДЛ-титрантов требует образования весьма прочных комплексов. Если считать минимальной высотой скачка 2 единицы рМ, то подстановка $\Delta pM = 2$ в (14) дает критерий применимости НДЛ-титрантов при неступенчатом характере реакции:

$$\lg K_n > 2(n+2) + npC_M. \quad (15)$$

Частным случаем (15) при $n = 1$ и $pC_M = 2$ оказывается известный в теории комплексометрического титрования критерий Рингбома ($\lg K > 8$).

Однако при отборе НДЛ-титрантов следует учитывать не только высоту, но и положение скачка. При проведении потенциметрических титрований положение т.экв. оценивают по точке перегиба на кривой титрования. Несовпадение абсциссы точки перегиба (V_R^*) с эквивалентным объемом (V_R^X) ведет к систематическим погрешностям анализа (безындикаторные погрешности, БП). Можно предположить, что смещение точки перегиба связано с искажением формы кривой титрования при неполном протекании реакции. Для реакции образования MR (комплексометрия) БП довольно хорошо изучены, хотя они весьма малы. Появление БП при образовании MR_0 было ранее выявлено в компьютерном и потенциметрическом экспериментах, но зависимость величины БП от разных факторов не исследована.

Обозначим величину БП как $\varepsilon = (V_R^* - V_R^X) / V_R^X$. Для ее оценки необходимо провести ряд операций: а) на основе условий материального баланса записать уравнение кривой титрования в виде $pM = f(C_R)$; б) дифференцируя это уравнение, найти функцию $F([R]) = dpM / dC_R$; в) продифференцировать $F([R])$; г) приравняв полученную производную нулю, определить абсциссу точки перегиба на исходной кривой титрования, а также соответствующие ей значения $[R]^*$ и $[M]^*$; д) определить c как $\varepsilon = f([R]^*, [M]^*)$, е) преобразовать полученное выражение к виду $\varepsilon = f(n, K_n, C_M)$. Необходимые математические операции приводят к выражениям:

$$\varepsilon = \text{Const} \cdot C_M \frac{n}{n+1} K_n \frac{1}{n+1} \quad (16)$$

$$(n+1) \lg \varepsilon = \lg \text{Const} + n p C_M - \lg K_n \quad (17)$$

Здесь Const - некоторая постоянная, определяемая только стехиометрией реакции. Из-за упрощений при выводе формул, а также из-за пренебрежения разбавлением раствора в ходе титрования формулы (16,17) дают приблизительную оценку БП. В диссертации дан и расширенный (более точный) вариант формул (16,17), учитывающий разбавление. Расчеты по уточненным формулам дают хорошее совпадение с компьютерным экспериментом, результаты которого в табл.2 приведены в скобках. Такое же совпадение наблюдается при варьировании начальной концентрации металла.

Анализ формул (16,17) приводит к следующим выводам: а) при образовании MR_0 смещение точки перегиба должно вести к систематически *завышенным* результатам титрования ($\varepsilon > 0$); б) смещение должно проявляться тем сильнее, чем меньше условная константа устойчивости и концентрация металла; в) БП увеличивается по мере роста n , то есть для НДЛ-титрантов этот фактор более важен, чем для комплексометрии. Расчеты показывают, что при образовании MR_0 величина ε в отдельных случаях может превышать 10%. Из данных табл.2 видно, что при выполнении критерия (15) БП не превышает 1%, в реальном эксперименте такие погрешности статистически незначимы.

Таблица 2 Расчетная величина БП при образовании комплексов разного состава в прочности

$\lg K_n$	$\varepsilon, \%$		
	MR_1	MR_2	MR_3
14	0,09 (0,20)	2,7 (2,0)*	17,0 (-)
16	0,02 (0,05)	0,62 (0,60)	4,9 (4,9)
20	0 (0)	0,06 (0,07)	0,80 (0,80)

Подчеркнуты случаи невыполнения критерия (IS). Прочерк означает невозможность точного определения положения точки перегиба в компьютерном эксперименте. Во всех случаях $C_M = 0,01 M$.

Таким образом, при образовании единственного продукта критерий (15) не только необходимо и достаточное условие титрования с применением НДЛ-титрантов. При выполнении этого критерия скачки на кривой достаточно высоки и включают в себя т.экв. Тот же вывод можно получить теоретически, подставляя в (17) граничное условие $\varepsilon = 1\%$.

Высота и положение скачков при образовании смеси комплексов. Пусть по критериям (3) и (10,11) установлено, что в процессе титрования в области $f \approx i$ выход MR , близок к 100%. Оценим высоту соответствующего скачка. Исходя из условий (4,5), можно вывести формулы, связывающие $[M]$ и $[R]$ с молярным соотношением реагентов (f). Подстановка $f = i - 0,01$ и $f = i + 0,01$ позволяет найти значения $[R]$, а затем и $[M]$ для начала и конца i -го скачка. После логарифмирования получаем алгебраическое выражение для оценки высоты i -го скачка (для однопроцентной погрешности титрования):

$$\Delta pM_i = i \lg k_i - i \lg k_{i+1} - 4i \quad (i \neq n) \quad (18)$$

Формула (18) неприменима для оценки высоты последнего, n -го скачка. Как показано в диссертации, в этом случае можно воспользоваться выражением:

$$\Delta pM_n = n \lg k_n - n pC_M - 4n \quad i = n \quad (19)$$

В соответствии с (18) при $i \neq n$ высота скачка не должна снижаться при переходе к титрованию более разбавленных растворов, и это выгодно отличает рассматриваемые титрования от ранее разобранных случаев образования единственного комплекса. Аналогичная закономерность известна и кислотно-основного титрования многоосновных кислот. Однако формула (18) справедлива лишь при выполнении условия (3), которое перестает выполняться при сильном разбавлении раствора. Следовательно, кривые титрования в разбавленных растворах окажутся вырожденными.

Если считать, что минимальная высота скачка, обеспечивающая возможность титрования с желательной точностью, равна 2 единицам, то из (18) следует, что титрование по i -му скачку ($i \neq n$) возможно при условии:

$$\lg k_i - \lg k_{i+1} > 4 + 2/i \quad (20)$$

Аналогичным образом из (19) следует, что для случая $i = n$ должно выполняться условие:

$$\lg k_n > p_{CM} + 4 + 2/n \quad (21)$$

Формулы (20, 21) являются искомыми *критериями существования i-го скачка* на кривой титрования. Они весьма близки к критериям доминирования MR_j (10,11), но несколько строже их. При прогнозировании наличия какого-либо скачка по формулам (20,21) надо учитывать и общую закомплексованность металла, то есть критерий (3). Если для некоторой системы $M - R$ критерии (3) и (20,21) одновременно выполняются для m комплексов, можно прогнозировать существование m скачков на кривой титрования. И наоборот, невыполнение этих критериев для всех комплексов означает вырожденный характер кривой титрования (отсутствие на ней четких скачков) и невозможность титрования M соответствующим НДП-титрантом.

В качестве примера оценим возможность титрования 0,01 М раствора соли железа (III) роданидами, фторидами и сульфосалицилатами. Термодинамические константы устойчивости роданидных комплексов невелики, они ниже критических значений, указанных в табл.1, то есть условие (3) не выполняется. Устойчивость фторидных комплексов гораздо выше, условие (3) для первых трех комплексов выполняется. Однако ступенчатые константы фторидных комплексов близки: ни для одного из них не выполняется условие (20), а для наиболее насыщенного - условие (21). Следовательно, титрование железа как роданидами, так и фторидами должно приводить к вырожденным кривым титрования.

Сульфосалицилатные комплексы железа устойчивы, условие (3) выполняется для всех комплексов, образующихся в этой системе. Для комплекса MR_3 выполняется и условие (21). А именно, $\lg k_3 = 6,84$ при критическом значении 6,66. Таким образом, на кривой титрования железа (III) сульфосалицилатом в отсутствие конкурирующих реакций (протолиз, маскирование) должен быть скачок. Кривые титрования ионов железа (III) разными титрантами, моделированные по программе DVK, отвечают этим прогнозам (рис.1, кривые 1-3).

Чтобы учесть влияние конкурирующих реакций, протекающих при выбранном рН, во все критериальные формулы, например, в условие (3), следует подставлять не термодинамические, а условные константы устойчивости, рассчитанные для данного рН с учетом констант равновесий конкурирующих реакций. Для рассмотренной выше реакции железа (III) с сульфосалицилатом условные константы устойчивости всех комплексов при рН 6 резко снижаются за счет протонирования лиганда и образования гидроксокомплексов железа. Это приводит к невыполнению условия (21). С учетом побочных реакций кривая титрования должна быть вырожденной, что было подтверждено и в компьютерном (кривая 4 на рис.1), и в реальном эксперименте. Применение условных констант позволяет прогнозировать число скачков на кривой для любых заданных условий.

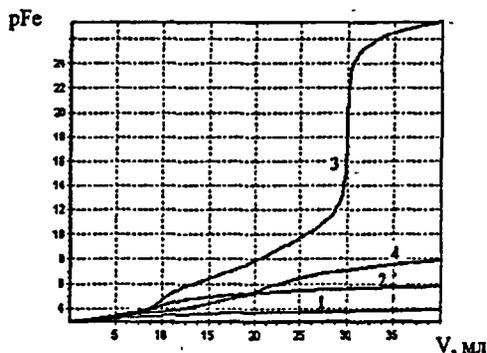


Рис.1. Модельные кривые титрования ионов железа (III) НДЛ-титрантами (1 - роданид, 2 - фторид, 3,4 - сульфосалицилат). $C_m = CR = 0,01$ моль/л, $V_M = 10,0$ мл. Кривые 1-3 - без учета побочных реакций, кривая 4 построена с учетом побочных реакций для pH 6.

Поскольку при изменении pH значения условных констант меняются (причем неодинаково для комплексов разной стехиометрии), какой-либо скачок может наблюдаться при одном и не наблюдаться при другом pH. Это объясняет изменение числа и положения скачков на моделированных с помощью ЭВМ и на реальных кривых титрования металлов НДЛ-титрантами (например, фторидами или цитратами) при изменении pH (рис.2).

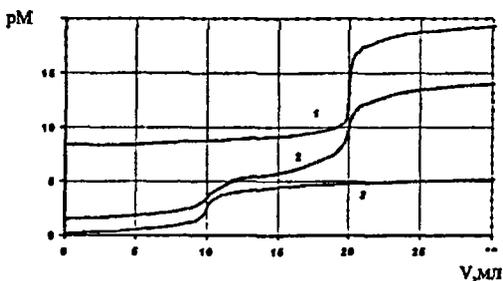


Рис.2. Модельные кривые комплексометрического титрования Th(IV) цитратом при различных pH. Концентрация $C_{me} = C_Y = 1$ моль/л. $V_0 = 10$ мл. 1 - pH=3, 2 - pH=4, 3 - pH=5.

В случае образования сложной смеси комплексов, как и при образовании $MR_{n,m}$, возможно смещение точки перегиба на кривой титрования по отношению к т.экв. Математический анализ в этом случае наталкивается на большие трудности, и нам не удалось вывести формулу, аналогичную (17). Величину БП при образовании смеси комплексов мы оценивали методом компьютерного моделирования. При образовании смеси продуктов (с доминированием одного из них) БП была существенно меньше, чем при образовании единственного комплекса. Если критерии (3) и (20,21) выполняются, БП не превышает 1 %.

Алгоритм отбора титрантов и компьютерная оптимизация условий титрования

Отбор перспективных НДЛ-титрантов проводили с применением вышеописанных критериев, пользуясь лицензионной электронной базой данных (БД) "Critical Stability Constants date base", включающей константы устойчивости комплексных соединений практически всех известных металлов с 18000 различных лигандов.¹ БД основана на известных справочниках А Мартелла и Р.Смита, ДЛеррина и др. Для каждой системы М-R в БД приведены значения общих констант устойчивости комплексов разной насыщенности, в том числе в разных растворителях и при разных температурах. По каждой системе М - R из нескольких наборов констант, полученных разными авторами, в ходе отбора использовали только один набор, а именно - наиболее новые данные, если они были достаточно полными и получены надежными методами.

Поиск перспективных органических реагентов (НДЛ-титрантов) для любого металла вел в интерактивном режиме, алгоритм поиска включал следующие операции:

1 этап. Компьютерный отбор систем, включающих данный металл (с учетом степени окисления). Неводные растворы и температуры, сильно отличающиеся от комнатной, исключались.

2 этап. Исключение систем с неорганическими лигандами и тех, где образуются смешанные или многоядерные комплексы. Исключались и данные по протонированным комплексам.

3 этап. Исключение систем, где все комплексы - малопрочные. Для этого табличное значение $\lg K$, сравнивали с значениями критерия (3), вычисленными для $C_m - 0,01 M$.

4 этап. Исключение систем, для которых в БД приведены значения $\lg K$ лишь для одного комплекса. Как правило, это были комплексы MR, содержащие полидентатные лиганды.

5 этап. Проверка соотношения табличных значений $\lg K$, для комплексов разной насыщенности. Оставляли только системы, в которых для одного из комплексов выполняется условие (20) или, при проверке наиболее насыщенного комплекса, - условие (21).

6 этап. Просмотр структурных формул немногочисленных лигандов, оставшихся в сокращенной БД. Исключали лиганды, содержащие более двух донорных функциональных групп.

7 этап. Проверка свойств реагентов, дающих в растворе необходимые лиганды. А именно, отбирали растворимые в воде, достаточно известные и доступные (серийно выпускаемые промышленностью и относительно недорогие) реагенты. Запрограммировать этот этап наиболее сложно, так как он связан с применяемые здесь критерии субъективны. По изложенному алгоритму был проведен отбор перспективных титрантов для определения пяти металлов. После каждого этапа подсчитывали число оставшихся реагентов (табл.3). Всего было

¹ Возможность работы с этой БД и необходимые консультации были любезно предоставлены химфаком МГУ (проф И.В.Глетнев).

отобрано 33 реагента. Так как алгоритм не учитывает протекания конкурирующих реакций, результаты отбора следует рассматривать как предварительные.

Таблица 3. Ход поэтапного отбора перспективных НДЛ-титрантов с применением БД

Этап	Число отобранных систем М-В				
	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Fe^{3+}	Pb^{2+}	Hg^{2+}
1	2679	1159	654	646	455
2	2358	1035	593	621	437
3	1779	424	437	262	328
4	513	87	99	82	115
5	386	43	89	16	94
6	82	8	28	7	29
7	16	2	10	2	10

Видно, что роль второго этапа отбора во всех случаях незначительна (в БД относительно мало данных по неорганическим лигандам, а также смешаннолигандным и протонированным комплексам). Отбраковка малопрочных комплексов по критерию (3) сокращает число рассматриваемых систем примерно вдвое. Проверка доминирования одного из комплексов в их смеси по критериям (20,21) приводит к менее заметным сокращениям, за исключением реагентов на кадмий и свинец. Сильное сокращение происходит на последних этапах отбора. Так, из 513 реагентов, дающих с ионами Cu^{2+} прочные комплексы, отобрали в качестве перспективных НДЛ-титрантов лишь 16, это 0,6% от первоначального числа реагентов (табл.4).

Таблица 4. Перспективные НДЛ-титранты для определения меди

Название реагента	$\lg K$	$\lg K_2$	ΔpM	ΔpM_6
8-гидроксихинолин	11,9	23,54	11,28	2,36
2-этил-8-гидроксихинолин	12,4	23,88	10,96	2,58
1,2-дигидроксибензол	13,6	24,92	10,64	3,02
8-гидроксихинолин-5-сульфокислота	12,2	22,45	8,50	2,45
1,2-дигидрокси-3-нитробензол*	12,3	22,33	8,06	-
Глицин	8,12	18,00	7,76	2,34
1,2-диаминопропан*	10,7	19,93	6,46	-
Этилендиамин	10,8	19,88	6,16	2,35
1,10-фенантролин	9,14	18,01	5,74	2,34
Салициловая кислота	10,6	19,08	4,96	1,36
1,2-дигидрокси-3,5-динитробензол*	10,0	17,8	3,60	-
2,2'-бипиридил*	10,5	17,94	2,88	-
Ацетилацетон	8,31	15,6	2,50	1,6
1,3-диаминопропан*	9,68	16,79	2,22	-
2-метилпиридин*	7,95	14,95	2,00	-
5-сульфосалициловая кислота	9,42	16,42	2,00	1,56

Указаны табличные (термодинамические) значения $\lg K$; ΔpM - расчетная высота скачка для 0,01 М растворов без учета конкурирующих реакций; ΔpM_6 - то же с учетом протолитиза при pH = 6.

Почти все отобранные реагенты - бидентатные лиганды (диамины, аминокислоты, оксикислоты и др.). Судя по значениям термодинамических констант, на кривой титрования ионов Cu^{2+} этими реагентами должен быть единственный скачок, отвечающий образованию насыщенного комплекса CuR_2 . Ожидаемую высоту скачка рассчитывали по формуле (19), без учета конкурирующих реакций во всех случаях она была не менее 2 единиц рМ (табл.4)..

Аналогичные перечни перспективных реагентов были получены и для других металлов. А именно, для Cd^{2+} : 8-оксихинолин и 6-метил-5-сульфо-8-меркаптохинолин. Для Fe^{3+} : салициловая кислота, 3-бромсалициловая кислота, 5-бромсалициловая кислота, 5-йодсалициловая кислота, 8-гидроксихинолин, 7-йодо-8-гидроксихинолин-5-сульфокислота, 2-амино-3-фенилпропановая кислота, 1Д0-фенантролин, 2,2 -бшшридил. Для Pb^{2+} : хинолин и меркаптохинолин. Для Hg^{2+} : метиламин, этиламин, бутиламин, бензиламин, 3-аминопентан, 4-нитрофенол, этилендиамин, глицин, пентан-2,4 дион, 1,10-фантролин. Существенно, что для разных металлов перспективны разные НДЛ-титранты. Лишь 8 реагентов присутствуют одновременно в разных перечнях.

Уточнение перечней НДЛ-титрантов с учетом конкурирующих реакций. Для 40 систем М-Р, прошедших описанный выше отбор по значениям термодинамических констант устойчивости, дополнительно рассчитывали по традиционным алгоритмам условные константы устойчивости с учетом конкурирующих реакций (протолиз реагента, гидролиз ионов металла). Расчет значений $K_{\text{усл}}$ обычно вели для рН 6, что примерно соответствует рекомендациям по использованию ион-селективных электродов, применявшихся для контроля процесса титрования. Затем проверяли, подчиняются ли значения $K_{\text{усл}}$ критериям (3) и (20,21). Из 16 ранее отобранных реагентов для Cu^{2+} лишь 10 были признаны пригодными для проведения титрования при рН 6 (глицин, ацетилацетон, этилендиамин и др), хотя прогнозируемая с учетом побочных реакций высота скачка (ΔpM_6) уменьшилась по сравнению с ΔpM . Судя по $K_{\text{усл}}$, 6 других титрантов (в табл.4 помечены звездочками) не отвечают критериям (3) и (20,21) из-за сильно выраженного при рН 6 процесса протонирования лиганда. Сходное сокращение перечней реагентов наблюдалось и при проверке реагентов, отобранных для других металлов. Однако невозможность титрования при рН = 6 не означает неперспективности реагента: возможно, применять его в качестве титранта следует при другом рН.

Компьютерная оптимизация условий титрования. Условия применения перспективных НДЛ-титрантов могут и должны быть оптимизированы заранее, наиболее важно выбрать величину рН. Для этого для каждой исследуемой системы М - R определяли высоту скачка ($\pm 1\%$) на кривой титрования при одном и том же значении C_M и разных значениях рН (обычно с шагом в единицу рН). Расчет ΔpM возможен по формулам (18,19), но на практике оптимизацию оказалось удобнее вести методом компьютерного моделирования (программа DVK

строит серию кривых титрования и определяет высоту скачка сразу для 5 значений рН). Дополнительные компьютерные эксперименты позволяли выявить область концентраций, в которой возможно титрование при выбранном рН; сопоставить предполагаемый вид кривых при прямом и обратном порядке титрования; прогнозировать возможное влияние постороннего металла на результаты титрования и т.п. Так например, компьютерное моделирование показало, что несмотря на побочные реакции, титрование Cu^{2+} 1,10-фенантролином будет возможно при рН 5 - 10 (оптимально при рН 8), но лишь в относительно концентрированных (0,1 - 0,01 моль/л) растворах. При проведении потенциометрических титрований с ион-селективными электродами подобные прогнозы, как правило, подтверждались. Учитывая результаты компьютерного моделирования, для детальной проверки аналитических возможностей НДЛ-титрантов при потенциометрическом титровании были отобраны 6 реагентов, а именно, для определения меди- глицин, ацетилацетон, сульфосалицилат; для железа - 1,10-фенантролин, для кадмия - 8-гидроксихинолин; для ртути - этилендиамин.

Аналитические возможности НДЛ-титрантов при потенциометрическом титровании переходных металлов <

Для потенциометрического контроля процессов титрования ряда металлов отобранными титрантами (а также, для сравнения, ЭДТА) использованы серийно выпускаемые ион-селективные электроды (ИСЭ) типа ХС-001 с халькогенидными мембранами, чувствительные к ионам Cu^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , а также твердотельные фторид-селективные электроды. Потенциал ИСЭ (Е, мВ) измеряли относительно электрода ЭВЛ-1МЗ с помощью иономера И-130. Абсолютная погрешность измерения потенциала не превышала 0,5 мВ, градуировочная функция электродов в нернстовских координатах линейна вплоть до 10^{-4} моль/л. Титровали стандартизованные растворы (10^{-1} - 10^{-4} моль/л) сульфатов или нитратов перечисленных металлов стандартизованными растворами сульфосалицилата натрия, этилендиамина, глицина и других отобранных реагентов в предварительно оптимизированных условиях. К аликвоте титруемого раствора (5-10 мл) добавляли 2-5 мл подходящего буферного раствора, а затем разбавляли NaNO_3 (0,1 моль/л) до 25 или 50 мл. Титрование вели при 20-22 С, при перемешивании, вводя титрант через капилляр порциями с погрешностью, не превышающей 0,05 мл. Потенциал замеряли через 3 минуты после прибавления титранта. Кривую титрования строили по 15 и более точкам в координатах $E=f(V)$ (рис.3).

Положение т. экв. определяли с помощью известной программы ТГШ (Б.М. Марьянов), которая линеаризует кривую титрования и по параметрам полученной прямой рассчитывает эквивалентный объем ($V_{т. экв}$) и константу равновесия аналитической реакции. Значения эквивалентных объемов ($V_{т. экв}$), найденные в результате линеаризации, с точностью до

0,1 мл совпадали с положением точки перегиба, определенной дифференциальным методом. Коэффициенты корреляция линеаризованной кривой всегда превышали 0,95, что подтверждает предположение о доминировании одного комплекса в условиях титрования. Концентрацию М рассчитывали обычным способом, с учетом состава образующегося комплекса. Для каждой системы М - R титрование на данном концентрационном уровне повторяли не менее 5 раз, результаты статистически обрабатывали ($P * 0,95$). Результаты во всех случаях имели хорошую сходимость ($S_r < 0,01$).

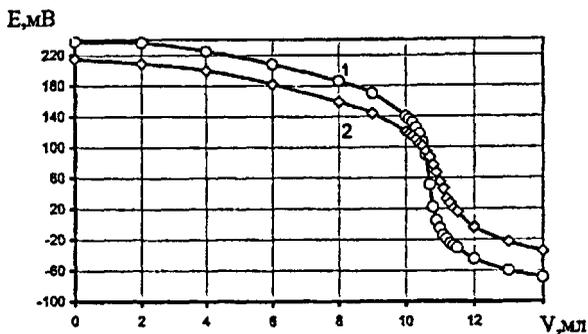


Рис 3. Кривые титрования меди глицином при разной концентрации меди. 1 - 0,0501M, 2 - 0,00501M. $V_{Cu}=5$ мл, $pH=6$. $C_{gly} \approx C_{Cu}$.

Сопоставление метрологических характеристик потенциометрического титрования меди глицином и ЭДГА (табл.5) показывает, что для относительно концентрированных растворов ($10^{-1} - 10^{-2}$ моль/л) разработанная методика не уступает методике определения меди с ЭДГА ни по высоте скачка (h , мВ), ни по точности. Однако титрование меди ЭДГА возможно в более разбавленных растворах (например, $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), когда скачок на кривой титрования меди глицином уже плохо выражен, а результаты титрования не точны.

Таблица 5. Сопоставление методов титрования растворов $CuSO_4$ глицином и ЭДГА

C_{Cu}, M	Титрант	$h, мВ$	$\Delta, \%$	S_r
0,050	Глицин	170	+ 2,7	0,0065
	ЭДГА	150	+1,8	0,0075
0,0050	Глицин	120	- 2,6	0,0072
	ЭДГА	115	- 0,2	0,0017
0,00050	Глицин	63	+22,4	0,018
	ЭДГА	80	-0,3	0,0025

Сходные данные были получены и для других переходных металлов (табл.6). Из таблицы видно, что для комплексометрического определения переходных металлов на концентрационном уровне 0,01-0,001 моль/л с потешшометрическим контролем т.э.кв. можно использовать все предварительно отобранные НДЛ-титранты. При этом высота скачка достаточно велика (100-200 мВ), относительное стандартное отклонение не превышает 0,01, а систематическая погрешность не превышает 5% и в большинстве случаев незначима. В некоторых случаях достаточно точные результаты получали и при титровании растворов с концентраций 10^{-4} моль/л. Повышение нижней границы определяемых концентраций по сравнению с ЭДТА вполне объяснимо: в соответствии с формулой (19) высота скачка на кривой титрования для НДЛ-титрантов падает по мере разбавления раствора тем быстрее, чем выше p - число лигандов в комплексе, то есть чем меньше дентатность лиганда. Это, по-видимому, основной недостаток НДЛ-титрантов по сравнению с комплексонами. Однако с практической точки зрения он должен компенсироваться большей селективностью реакций.

Таблица 6. Метрологические характеристики методик титрования НДЛ-титрантами

M	R	M:R	C_M , моль/л	h, мВ	S_{Δ}	Δ , %
Cu^{2+}	Сульфосалицилат	1:2	$5,0 \cdot 10^{-2}$	90	0,0062	+1,3
			$5,0 \cdot 10^{-3}$	65	0,0074	+11,3
Cu^{2+}	Ацетилацетон	1:2	$1,0 \cdot 10^{-2}$	111	0,0042	-1,3
			$1,0 \cdot 10^{-3}$	87	0,0034	-1,5
Cd^{2+}	8-оксихинолин	1:2	$1,0 \cdot 10^{-2}$	270	0,0042	-2,3
			$1,0 \cdot 10^{-3}$	220	0,0034	-8,5
			$1,0 \cdot 10^{-4}$	160	0,0050	-7,2
Fe^{3+}	o-фенантролин	1:3	$1,0 \cdot 10^{-1}$	200	0,0032	-4,6
			$1,0 \cdot 10^{-3}$	180	0,0037	-4,2
			$1,0 \cdot 10^{-4}$	160	0,0056	-3,9
Hg^{2+}	Этилендиамин	1:1	$1,0 \cdot 10^{-1}$	110	0,0021	+2,5
			$1,0 \cdot 10^{-2}$	90	0,0025	+3,6
			$1,0 \cdot 10^{-3}$	50	0,0067	+0,3

Селективность потенциметрического титрования с использованием НДЛ-титрантов исследовали, титруя смеси, содержащие определяемый металл (M) и определенный избыток постороннего металла (Y). В качестве примера рассмотрим результаты, полученные при определении ионов Cu^{2+} с использованием разных титрантов в одних и тех же (оптимальных) условиях (табл.7). Указаны молярные соотношения Y и M, приводящие к $\Delta \geq 20$ %. Видно, что применение НДЛ-титрантов допускает гораздо больший избыток ионов кадмия, свинца и

цинка, чем использование ЭДТА. Таким образом, при определении меди глицин, 8-гидроксихинолин и ацетилацетон действительно являются более селективными титрантами, чем ЭДТА. Аналогичные результаты были получены и по другим определяемым металлам.

Таблица 7. Селективность комплексометрического определения меди ($C_{Ca} = 10^{-3} M$, $pH = 6$)

R	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
Глицин	10	20	20
8-Оксихинолин	1	10	20
Ацетилацетон	10	не опр.	10
ЭДТА	0,5	0,5	0,5

Большая селективность НДЛ-титрантов может в определенных случаях дать возможность анализировать реальные многокомпонентные объекты без разделения или маскирования компонентов. Примером может быть определение меди в стандартных образцах (СО) медных сплавов (табл. 8).

Таблица 8. Результаты определения меди в СО медных сплавов. Титрант - ацетилацетон

Стандартный образец	Аттестованное содержание, %	Найденное содержание, %	S_r	Δ , %
Бронза 68 а	$85,64 \pm 0,05$	$85,4 \pm 0,5$	0,0012	- 0,2
М 1266 х	$83,76 \pm 0,10$	$82,3 \pm 0,5$	0,010	- 1,8
Латунь 66 г	$58,49 \pm 0,01$	$57,7 \pm 0,9$	0,0026	- 1,6
Бронза 143	$62,68 \pm 0,05$	$62,2 \pm 0,3$	0,011	- 0,8
Бронза 143 а	$62,06 \pm 0,04$	$61,4 \pm 0,1$	0,002	- 1,1

Систематическая погрешность экспрессного определения меди с использованием ацетилацетона не превышала 2 %, она может объясняться неточной стандартизацией титранта (отметим, что проблема стандартизации НДЛ-титрантов требует специального изучения). Анализ тех же СО по известным методикам с применением ЭДТА в качестве титранта требовал предварительного отделения или маскирования примесей, что удлиняло и усложняло методику. Погрешности таких методик в ряде случаев доходили до 5% отн.

Определение органических веществ. Реакции комплексообразования ионов переходных металлов с низкодентатными лигандами перспективны не только для определения металлов, но и для определения некоторых органических веществ (имеющих в составе молекулы 1-2 функциональные группы донорного характера). При этом в качестве титранта надо использовать стандартизованный раствор соли переходного металла. Эксперименты показывают, что обратный порядок потенциометрического титрования с применением ИСЭ дает удовлетворительные метрологические характеристики, приблизительно такие же, как обыч-

ный порядок (табл.9). Соответствующие методики допускают 10-100-кратные избытки посторонних органических веществ, если те не дают прочных комплексов с титрантом.

Таблица 9. Точность определения органических веществ при их титрования **CuSO₄**

Вещество	Введено, моль/л	Найдено, моль/л	S _r	Δ, %
Глицин	0,0100	0,0101 ± 0,0013	0,011	+0,1
Ацетилацетон	0,00940	0,0102 ± 0,0001	0,004	+3,3
Фенантролин	0,00944	0,0095 ± 0,0007	0,012	+3,3

Проблема заключается в том, чтобы в каждом случае выбрать наиболее подходящий титрант (соль некоторого переходного металла). Предварительные данные, полученные в ходе работы, показывают, что теоретически выведенные нами критерии наличия скачков на кривой титрования могут с успехом использоваться и для этой цели. Разработка титриметрических методик определения низкодентатных органических веществ с применением реакций комплексообразования и исследование аналитических возможностей соответствующих методик анализа реальных объектов (например, лекарственных препаратов) составляют перспективы дальнейших исследований.

ВЫВОДЫ

- Предложена система критериев, позволяющих прогнозировать число, высоту и положение скачков на кривой титрования металла НДЛ-титрантом, исходя из условных констант устойчивости комплексов разной насыщенности и концентрации титруемого раствора. В случае образования смеси комплексов скачок, соответствующий образованию *i*-го комплекса, должен проявляться при одновременном выполнении двух критериев:

$$1) \lg K_i > 2(i+1) + i pC_M - i \lg(i)$$

$$2) \lg k_i - \lg k_{i+1} > 4 + 2/i$$

Для самого насыщенного комплекса MR_n , условие (2) заменяется на $\lg k_n > pC_M + 4 + 2/n$.

- Высоту скачков на кривой комплексометрического титрования можно приблизительно оценить по формулам: $\Delta pM_n = i \lg k_i - i \lg k_{i+1} - 4i$ и $\Delta pM_n = n \lg k_n - n pC - 4n$ соответственно для *i*-го и для *n*-го скачка. Правильность выведенных формул подтверждена в компьютерном эксперименте.
- При образовании единственного комплекса MR_n ($n > 1$) смещение точки перегиба по отношению к точке эквивалентности (безындикаторная погрешность) должно проявляться при прочих равных условиях в большей степени, чем в комплексометрии, и приводить к систематически завышенным результатам анализа. Безындикаторная погрешность увеличивается с ростом *n*, и в неблагоприятных условиях титрования может приводить к ошибке порядка 5-10 % отн., однако при выполнении условия (1) ее можно не учитывать.

4. Предложен алгоритм отбора перспективных НДЛ-титрантов с применением компьютерных баз данных, учитывающий относительную прочность образующихся комплексов, а также влияние конкурирующих равновесий.
5. С использованием данного алгоритма отобрано 32 перспективных титранта (низкодентатные лиганды типа фенантролина, глицина, сульфосалицилата), которые в определенных условиях должны давать отчетливый и единственный скачок на кривой потенциометрического титрования переходных металлов. Возможность применения титрантов подтверждена при потенциометрическом титровании модельных растворов (0,1 - 0,001 моль/л) с ион-селективными электродами. Те же реакции можно использовать для определения органических веществ при обратном порядке титрования.
6. Методики титриметрического определения переходных металлов с применением отобранных НДЛ-титрантов практически не уступают по точности методикам комплексонометрического титрования тех же металлов ($Sr < 0,02$, $D < 4,5 \%$). Преимуществом НДЛ-титрантов является большая селективность.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Вершинин В. И., Гармаш А. В., Панфилов П.В. Низкодентатные лиганды как титранты в комплексометрии. Кривые титрования при образовании комплекса MR_n , // Журн. аналит. химии, 2002, Т. 57, № 3. С. 273 -278.
2. Вершинин В. И., Панфилов П. В. Низкодентатные реагенты как титранты в комплексометрии. Кривые титрования при образовании смеси комплексов // Журн. аналит. химии, 2003, Т. 58, № 5. С. 486-491
3. Калашников Д. В., Вершинин В. И., Панфилов П. В. Нетривиальные случаи расчета кривых комплексометрического титрования. Образование единственного комплекса MR_n . // Вестник Омского университета, 2000, № 1. С. 36-38.
4. Калашников Д. В., Панфилов П. В., Вершинин В. И. Нетривиальные случаи расчета кривых комплексометрического титрования. Образование смеси комплексов MR и MR_2 . // Вестник Омского университета, 2000, № 2. С. 36-38.
5. Панфилов П.В., Вершинин В.И. Нетривиальные случаи расчета кривых комплексометрического титрования. Образование смеси комплексов разной насыщенности. // Вестник Омского университета, 2001, № 1. С. 36-38.
6. Панфилов П.В., Вершинин В.И., Петин А.В. Аналитические возможности металл-селективных электродов в комплексометрии. // Вестник Омского университета, 2002, №3. С. 32-35.

7. Вершинин В.И., Згнетов А.В., Кукин Г.П., Панфилов П.В. Оценка степени протекания реакции при моделировании процесса титрования. // Вестник Омского университета, 2003, №1. С. 38 -40.
8. Панфилов П.В., Кузнецова И.Б., Вершинин В.И. Селективность комплексометрического определения переходных металлов с использованием НДЛ-титрантов. // Вестник Омского университета, 2003, №4. С. 40 - 42.
9. Калашников Д. В., Вершинин В. И., Панфилов П. В. Компьютерное моделирование комплексометрического анализа смесей металлов. Всеукраинская конференция по аналитической химии, посвященная 100-летию со дня рождения Н.П.Комаря. Тезисы докладов. Харьков, 2000, Intertech Corp.С. 235.
10. Калашников Д. В., Панфилов П. В. Прогнозирование вида кривых комплексометрического титрования при использовании низкодентатных лигандов. VI Конференция "Аналитика Сибири и Дальнего Востока". Тезисы докладов. Новосибирск, 2000, ИК СО РАН- С. 326.
11. Панфилов П. В., Калашников Д. В. Моделирование реакций комплексообразования с участием НДЛ-тирантов. X юбилейная всероссийская студенческая конференция "Проблемы теоретической и экспериментальной химии". Тезисы докладов. Екатеринбург, 2000, УрГУ. С. 86.
12. Панфилов П. В., Качашников Д. В. К вопросу о точности комплексометрического титрования при образовании единственного комплекса MR^* Научная конференция "Молодые ученые на рубеже третьего тысячелетия". Тезисы докладов. Омск, 2001, ОФИК СО РАН С.254.
13. Вершинин В.И., Панфилов ШВ. Ступенчатые константы устойчивости как критерий применимости низкодентатных лигандов в комплексометрии. XX Международная чугаевская конференция по координационной химии. Тезисы докладов. Ростов-на-Дону, 2001, РГУ. С. 165.
14. Вершинин В.И., Панфилов П.В. Возможность точного комплексометрического титрования ионов металлов при ступенчатом характере комплексообразования. // Материалы Всероссийской конференции "Актуальные проблемы аналитической химии" Москва, 2002, Научный совет РАН по аналитической химии. С. 65.
15. Вершинин В.И., Панфилов П.В. Возможность применения низкодентатных лигандов при комплексометрическом определении переходных металлов. Научная конференция "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий". Материалы конференции. Томск, 2002, ТПТУ.Т.2.16.
16. Вершинин В.И., Гармаш А.В., Ельников В.Ю., Калашников Д.В., Панфилов П.В. Моделирование и реализация комплексометрического титрования с участием низкодентатных лигандов в качестве титрантов.// Материалы конференции I Международный форум "Аналитика и аналитики". Воронеж. 2003. С.265.

Панфилов Павел Владимирович

**НИЗКОДЕНТАТНЫЕ ЛИГАНДЫ
КАК ТИТРАНТЫ В КОМПЛЕКСОМЕТРИИ
(МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ
ВОЗМОЖНОСТЕЙ МЕТОДА)**

02.00.02 - аналитическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Подписано в печать 24.02.04. Формат бумаги 60x84 1/16.

Печ. л. 1,5. Уч. – изд. л. 1,8. Тираж 100 экз. Заказ 81

*Издательско—полиграфический отдел ОмГУ
644077, г. Омск пр. Мира 55А, госуниверситет*

W - 5037