
УДК 543.554.4+661.746.54

Оптимизация условий потенциометрического определения цитрат-ионов

Ткаченко С.В., Науменко Л.Ф.

ФГОУ ВПО «Воронежский государственный аграрный университет», Воронеж

Корнеева Р.Н., Бунеева Н.М., Селеменев В.Ф.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила 14.05.2010 г.

Аннотация

Построена математическая модель процесса потенциометрического титрования цитратных растворов солью меди (II), адекватно отражающая влияние ионной силы раствора на точность определения точки эквивалентности. Предложен способ корректировки результатов анализа. Определены меры по оптимизации методики титрования, позволяющие снизить систематическую погрешность.

Ключевые слова: потенциометрическое титрование, цитраты, медьселективный электрод, численный эксперимент

A mathematical model of the potentiometric titration of citrate solutions with copper (II) salt that adequately reflects the influence of ionic strength on the accuracy of determining the equivalence point built. The way of correction of the analysis results was proposed. The measures to optimize the technique of titration that reduce systematic error were determined.

Keywords: potentiometric titration, citrates, copper-selective electrode, numerical experiment

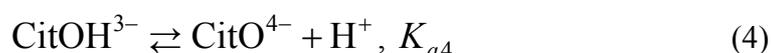
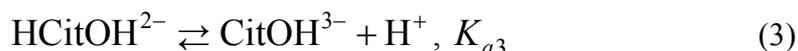
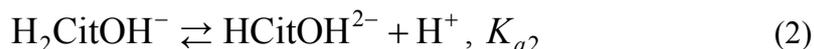
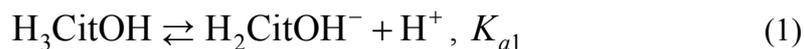
Введение

Биоконверсия мелассных питательных сред в лимонную кислоту осуществляется при постоянном контроле ее содержания в ферментированных растворах [1]. Традиционно такой контроль проводится методом кальциевых солей [1], являющимся весьма трудоемким и продолжительным по времени. Нами разработан титриметрический метод определения цитрат-ионов в ферментированных растворах, отличающийся быстротой выполнения при сохранении допустимой погрешности. Данный метод основан на реакции образования устойчивого комплекса между цитрат-ионами и катионами меди (II). Определение конечной точки титрования (КТТ) предлагается проводить визуально [2] или потенциометрически с помощью индикаторного медьселективного электрода [3]. Учитывая сложный многокомпонентный состав ферментированных растворов, определение в них цитрат-ионов методом потенциометрического титрования сопряжено с влиянием на получаемые результаты большого числа факторов, в том числе ионной силы раствора. В настоящей работе методом численного эксперимента проведено исследование влияния ионной силы раствора на определение КТТ в ходе потенциометрического титрования.

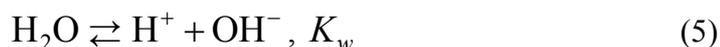
Теоретическая часть

Сущность титриметрической методики [3] заключается в связывании определяемых цитрат-ионов в прочные комплексы с катионами меди (II). Состав комплексов может варьироваться, но известно, что соотношение медь/цитрат является постоянным и составляет 1:1 [4].

Лимонная кислота ионизируется как типичная трикарбоновая кислота ($pK_{a1} = 3.128$, $pK_{a2} = 4.761$, $pK_{a3} = 6.388$ [5]), ее диссоциация по спиртовому гидроксилу незначительна ($pK_{a4} = 16.0$ [6]):



Для равновесия автопротолиза воды:



С учетом фактически трехступенчатой ионизации лимонной кислоты можно принять, что в растворе образуется три сорта комплексных частиц состава $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{CitOH})]^+$, $[\text{Cu}(\text{HCitOH})]$ и $[\text{Cu}(\text{CitOH})]^-$ ($pK_{s1} = -2.26$, $pK_{s2} = -3.42$, $pK_{s3} = -5.90$ при $I = 0.1$ моль/л [6]^{*)}):



Для частиц, участвующих в процессах (1)–(8), введем обозначения: c_i – молярная концентрация, a_i – активность. Значениям индекса i соответствуют:

1 – H^+	4 – H_2CitOH^-	7 – CitO^{4-}	10 – $[\text{Cu}(\text{HCitOH})]$
2 – OH^-	5 – HCitOH^{2-}	8 – Cu^{2+}	11 – $[\text{Cu}(\text{CitOH})]^-$
3 – H_3CitOH	6 – CitOH^{3-}	9 – $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{CitOH})]^+$	

Равновесия (1)–(8) описываются системой алгебраических уравнений:

$$\{ a_1 a_4 - K_{a1} a_3 = 0, a_1 a_5 - K_{a2} a_4 = 0, a_1 a_6 - K_{a3} a_5 = 0, a_1 a_7 - K_{a4} a_6 = 0, \\ a_1 a_2 - K_w = 0, K_{s1} a_4 a_8 - a_9 = 0, K_{s2} a_5 a_8 - a_{10} = 0, K_{s3} a_6 a_8 - a_{11} = 0 \}. \quad (9)$$

Зависимость коэффициентов активности ионов от ионной силы достаточно задать уравнением третьего приближения теории Дебая–Хюккеля [7, 8]:

$$\lg f_i = -Az_i^2 \sqrt{I} / (1 + B_1 \sqrt{I}) + B_2 I, \quad (10)$$

^{*)} В настоящей работе эти значения трактовались как кажущиеся константы устойчивости при предельном разбавлении

где $A \approx 0.5116$, $B_1 = 1.5$, $B_2 = 0.05$, $I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i$.

С учетом соотношения (10), а также условий электронейтральности и материального баланса, система уравнений (9) принимает вид:

$$\begin{cases} a_1 f_1 c_4 - K_{a1} c_3 = 0, & a_1 f_2 c_5 - K_{a2} f_1 c_4 = 0, & a_1 f_3 c_6 - K_{a3} f_2 c_5 = 0, \\ a_1 f_4 c_7 - K_{a4} f_3 c_6 = 0, & a_1 f_1 c_2 - K_w = 0, & K_{s1} f_1 c_4 f_2 c_8 - f_1 c_9 = 0, \\ K_{s2} f_2 c_5 f_2 c_8 - c_{10} = 0, & K_{s3} f_3 c_6 f_2 c_8 - f_1 c_{11} = 0, & f_1 = 10^{-A\sqrt{I}/(1+B_1\sqrt{I})+B_2I}, \\ f_2 = 10^{-4A\sqrt{I}/(1+B_1\sqrt{I})+B_2I}, & f_3 = 10^{-9A\sqrt{I}/(1+B_1\sqrt{I})+B_2I}, & f_4 = 10^{-16A\sqrt{I}/(1+B_1\sqrt{I})+B_2I}, \\ I = \frac{1}{2}(a_1/f_1 + c_2 + c_4 + 4c_5 + 9c_6 + 16c_7 + 4c_8 + c_9 + c_{11} + c_{\text{Cat}} + c_{\text{An}} + z_{\text{An2}}^2 c_{\text{An2}}), \\ a_1/f_1 + 2c_8 + c_9 + c_{\text{Cat}} - (c_2 + c_4 + 2c_5 + 3c_6 + 4c_7 + c_{11} + c_{\text{An}} + z_{\text{An2}} c_{\text{An2}}) = 0, \\ c_3 + c_4 + c_5 + c_6 + c_7 + c_9 + c_{10} + c_{11} - c_{\text{Cit}} = 0, & c_8 + c_9 + c_{10} + c_{11} - c_{\text{Cu}} = 0 \end{cases}, \quad (11)$$

где индексы Cat и An соответствуют однозарядным ионам фонового электролита, An2 – аниону соли меди (II), используемой в качестве титранта; c_{Cit} – суммарная концентрация всех форм лимонной кислоты; c_{Cu} – суммарная концентрация всех форм меди.

Численный эксперимент

Активность катионов водорода a_1 в условиях задачи является константой, так как, согласно методике, титрование производится при постоянном значении $pH = 8.5$. Постоянство a_1 обеспечивается варьированием соотношения концентраций катиона и аниона фона, поэтому величина c_{Cat} выбрана в качестве одной из независимых переменных.

Процесс титрования имитировался пошаговым приращением c_{Cu} и соответствующим изменением c_{An2} (объем раствора принимается постоянным):

$$(c_{\text{Cu}})_i = k_i c_{\text{Cit}}, \quad (c_{\text{An2}})_i = \frac{2(c_{\text{Cu}})_i}{z_{\text{An2}}},$$

где i – номер шага, $k_i = (c_{\text{Cu}})_i / c_{\text{Cit}}$ – молярное отношение титрант/определяемое вещество на i -ом шаге титрования. Для каждой пары значений $(c_{\text{Cu}})_i$ и $(c_{\text{An2}})_i$ численным решением системы уравнений (11) находилось равновесное значение концентрации $(c_8)_i$ и коэффициент активности $(f_2)_i$. Затем на наборе вычисленных данных $\{[\lg(f_2 c_8)_i, k_i], i = 1 \dots n\}$ строился аппроксимирующий сплайн (для дальнейшего аналитического дифференцирования и построения достаточно гладких графиков первой и второй производной). Из практических соображений применялся сплайн 5-й степени.

Очевидно, что точка эквивалентности (ТЭ) соответствует значению $k_i = 1$. Однако КТГ не обязательно совпадает с ТЭ, так как определяется по косвенному признаку – положению пика дифференциальной зависимости потенциала

индикаторного электрода от объема титранта ($d\varphi_{\text{инд}}/dV_{\text{т-та}}, V_{\text{т-та}}$). В качестве первого приближения можно полагать, что индикаторный электрод идеален (то есть электродная функция линейна в широком диапазоне активности катионов Cu^{2+} и не зависит от ионной силы раствора). Тогда аналогом указанной дифференциальной зависимости является ($d \lg a_8/dk, k$).

Обсуждение результатов

Численный эксперимент производился в среде Maple 12. На рис. 1 представлена расчетная серия интегральных кривых титрования ($-\lg a_8, k$) для разных значений концентрации аниона фона. Здесь и далее: под буквой «а» приводится график в полном диапазоне значений k ($0 \dots 2.0$), под буквой «б» – более детализированный график в окрестностях ТЭ ($k = 0.8 \dots 1.2$); цифрами обозначены первая и последняя кривая серии, $c_{\text{Ан}}$ изменяется в следующем порядке: 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.07, 0.1, 0.2, 0.4, 0.7, 1.0 моль/л.

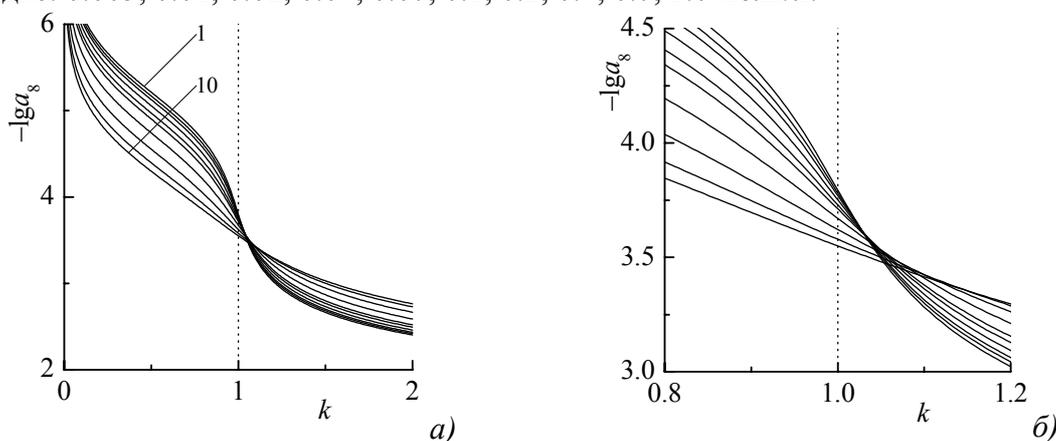


Рис. 1. Расчетные интегральные кривые титрования

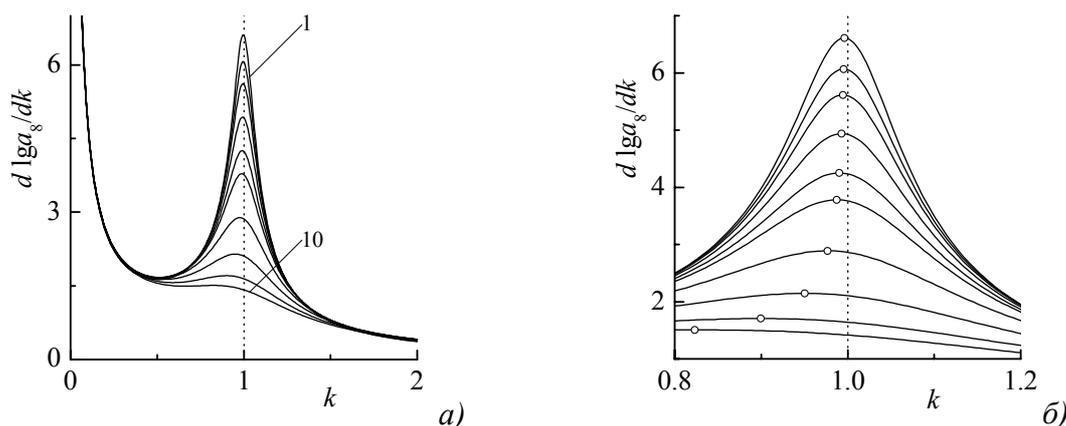


Рис. 2. Расчетные дифференциальные кривые титрования

Точно найти положение КТТ позволяют «бидифференциальные» кривые титрования – зависимости второй производной ($d^2 \lg a_8 / dk^2, k$), показанные на рис. 3. Точки перегиба находились решением уравнения $d^2[\lg a_8](k)/dk^2 = 0$, где $[\lg a_8](k)$ – интерполирующий сплайн.

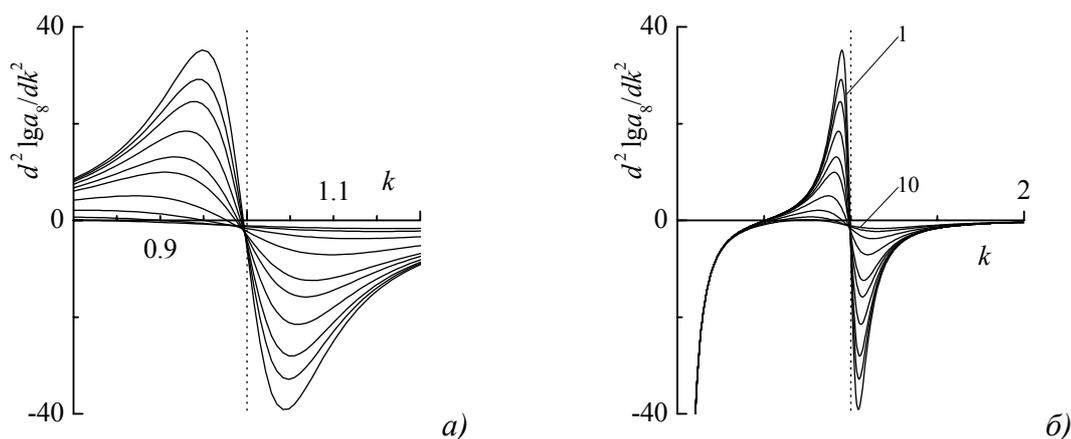


Рис. 3. Расчетные бидифференциальные кривые титрования

Монотонное смещение пика дифференциальной кривой титрования влево от значения $k = 1$ означает наличие систематической погрешности недотитровывания, связанной с повышением концентрации постороннего электролита:

$$\Delta = (k_{\max} - 1) \cdot 100 \%$$

При концентрации электролита фона 0.01...0.1 моль/л и суммарной концентрации цитратов 0.01 моль/л величина погрешности лежит в пределах $-0.47...-1.26 \%$, что удовлетворительно согласуется с опытными данными [3].

Вычисления по модели без учета коэффициентов активности (т. е. при $f_1 = f_2 = f_3 = f_4 = 1$) показывают, что в этом случае высота и положение пика дифференциальной кривой титрования не зависят от концентрации электролита фона, а КТТ практически совпадает с ТЭ ($k_{\max} = 0.999612$, $\Delta = -0.039 \%$). Следовательно, наблюдаемый эффект сдвига КТТ в область недотитровывания в нашей модели полностью обусловлен влиянием ионной силы раствора. Наиболее вероятной причиной данного явления представляется смещение равновесий комплексообразования (6)–(8) влево при увеличении ионной силы, за счет более резкого снижения коэффициентов активности многозарядных ионов-реагентов (Cu^{2+} , HCitOH^{2-} , CitOH^{3-}) по сравнению с однозарядными или нейтральными комплексами-продуктами ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{CitOH})]^+$, $[\text{Cu}(\text{HCitOH})]$, $[\text{Cu}(\text{CitOH})]^-$).

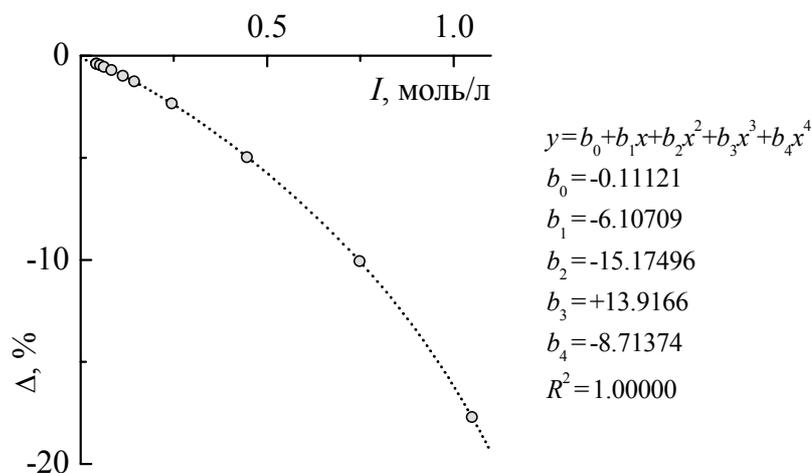


Рис. 4. Расчетная зависимость систематической погрешности титрования от ионной силы раствора

Величина систематической погрешности титрования как функция ионной силы раствора представлена на рис. 4. Данная зависимость хорошо описывается полиномом 4-й степени (на рисунке показана линия тренда, коэффициенты полинома и величина достоверности аппроксимации). Этот факт дает возможность рассчитывать поправки к результатам анализа по формуле

$$\Delta = b_0 + b_1I + b_2I^2 + b_3I^3 + b_4I^4,$$

с эмпирическими коэффициентами b_0, b_1, b_2, b_3, b_4 .

Побочным эффектом ионной силы раствора, не учтенным в настоящей модели, является снижение селективности индикаторного электрода, что также может вносить свой вклад в погрешность определения. Высокая концентрация постороннего электролита не только приводит к появлению значительной систематической погрешности, но и затрудняет фиксацию КТТ за счет уменьшения и «размывания» пика дифференциальной кривой титрования.

Заключение

Предложенная математическая модель адекватно отражает основные зависимости процесса титрования, что подтверждается экспериментальными данными работы [3]. В результате численного эксперимента показано, что данной методике титрования внутренне присуща систематическая погрешность, обусловленная влиянием ионной силы раствора на активность многозарядных ионов-участников реакций комплексообразования.

Снизить погрешность результатов анализа можно их коррекцией с помощью полиномиального уравнения регрессии. Для этого достаточно использовать приближенные оценки ионной силы раствора.

С другой стороны, возможна оптимизация методики титрования путем снижения ионной силы. В частности, вполне можно отказаться от использования буферного раствора, так как добавление титранта незначительно влияет на pH пробы. Анион титранта SO_4^{2-} существенно повышает ионную силу раствора за счет величины своего заряда, поэтому замена $CuSO_4$ на другую соль меди (II), с однозарядным анионом, также приведет к улучшению точности результатов титрования.

Список литературы

1. Смирнов В.А. Пищевые кислоты (лимонная, молочная, винная). М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1983. 264 с.
2. Титриметрическое определение лимонной кислоты / Бунеева Н.М. [и др.] // Пищ. промышленность. 1993. № 8. С. 16–17.
3. Определение цитрат-ионов потенциометрическим титрованием с медьселективным электродом при контроле производства лимонной кислоты / Науменко Л.Ф. [и др.] // Ж. анал. химии. 2004. Т. 59. № 3. С. 327–331.
4. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979. 376 с.
5. Химическая энциклопедия: т. 2. М.: Сов. энцикл., 1990. 671 с.

6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 6-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1989. 448 с.

7. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Издат. ин. лит., 1963. 647 с.

8. Определение отношения ионных коэффициентов активности электролитов в расчетах процессов ионообменной обработки воды / Вислогузов А.Н. [и др.] // Сб. научн. тр. СевКавГТУ. Сер. «Физико-химическая», Вып. 6. Ставрополь, 2002. С. 25–28.

Ткаченко Сергей Владимирович – к.х.н., доц. кафедры химии, агрохимический факультет, Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж, тел.: (4732)213379

Науменко Людмила Филипповна – к.х.н., доцент кафедры химии, агрохимический факультет, Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж.

Корнеева Раиса Николаевна – старший научный сотрудник, химический факультет, Воронежский государственный университет, Воронеж

Бунеева Наталья Михайловна – старший научный сотрудник, химический факультет, Воронежский государственный университет, Воронеж

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., проф., зав. кафедрой аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж.

Tkachenko Sergey V. – Ph.D., assistant professor, chemistry department, agrochemical faculty, Voronezh State Agrarian University, Voronezh, e-mail: sergey07@box.vsi.ru

Naumenko Ludmila Ph. – Ph.D., assistant professor, chemistry department, agrochemical faculty, Voronezh State Agrarian University, Voronezh

Korneeva Raisa N. – senior researcher, analytical chemistry department, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh.

Buneeva Natalya M. – senior researcher, analytical chemistry department, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh.

Selemenev Vladimir F. – D.Sc., professor, head of the analytical chemistry department, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh.

УДК 544

Транспорт воды при электродиализном концентрировании растворов лизина

Черников М.А., Жеребятьева Г.А., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф.,
Крисилова Е.В., Майгурова Н.И.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 20.04.2010 г.

Аннотация

Измерен электроосмотический перенос воды при электродиализе растворов лизина с различными исходными концентрациями в электромембранных системах с катионообменными мембранами МК-40, МФ-4СК и биполярной мембраной Fumasep FBM. Найдены зависимости электроосмотической проницаемости катионообменных мембран от плотности тока и концентрации исходного раствора.

Ключевые слова: катионообменная мембрана, аминокислота, электроосмотический перенос воды, электродиализ