

А.М. ГЕВОРГЯН., Н.Х. КУТЛИМУРОТОВА.,
З.У. ИШМАНОВА, З.М. МУЛДАХМЕТОВ

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКАЯ КОНДУКТОМЕТРИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТОРИЯ

Показана возможность и оптимизированы условия кондуктометрического титрования тория раствором ЭДТА на различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитах и буферных смесях.

Актуальность проблемы. Торий – характерный элемент верхней части земной коры: гранитного слоя и осадочной оболочки, где в среднем он содержится до $1,8 \cdot 10^{-3}\%$ по массе. Торий сравнительно слабомигрирующий элемент; в основном он участвует в магматических процессах, накапливаясь в гранитах, щелочных породах и пегматитах. Способность его к концентрированию невысокая. Известно 12 собственных минералов тория, он содержится в монаците, уранитите, цирконе, апатите, ортите и других минералах. Основной промышленный источник тория – это – монацитовые морские и континентальные россыпи. В природных водах тория содержится особенно мало: в пресной воде $2 \cdot 10^{-9}\%$, а в морской – $1 \cdot 10^{-9}\%$. Он очень слабо мигрирует в биосфере и гидротермальных растворах [1].

Применение тория. Торированные катоды используются в электронных лампах, а оксидно-ториевые – в магнетронах и мощных генераторных лампах. Добавка 0,8-1,0% ThO_2 к вольфраму стабилизирует структуру нитей ламп накаливания, а также используют как огнеупорный материал и ингредиент (элемент) сопротивления в высокотемпературных печах [2].

Торий и его соединения также широко применяют в качестве катализаторов, органическом синтезе, а также для легирования магниевых и других сплавов, имеющих большое значение в космонавтике, реактивной авиации и ракетной технике.

Торий в организме. Торий присутствует в растениях и тканях животных, он поглощается в основном печенью, селезёнкой, костным мозгом, лимфатическими железами и надпочечниками; в то же время плохо всасывается из желудочно-кишечного тракта. У человека суточное поступление тория в организм с продуктами питания и водой составляет 3 μg ; выводится из него с мочой и калом (0,1 и 2,9 μg , соответственно) [3].

Торий, как природный радиоактивный элемент, вносит свой вклад в естественный фон облучения организмов человека и животного. Поэтому при работе с ним необходимо соблюдать правила радиационной безопасности и другие важные меры предосторожности.

Торий и титриметрическое определение. Как известно [4], в визуальной титриметрии для установления точки эквивалентности

(т.э.), как правило, используют цветные индикаторы, то есть вещества, которые при создании соответствующих условий изменяют окраску анализируемого раствора вблизи т.э. В этом плане цветные индикаторы очень удобны и в большинстве случаев дают вполне удовлетворительные результаты, однако они иногда неприменимы при титровании окрашенных или мутных растворов. В то же время при титровании очень разбавленных растворов, пользуясь цветными индикаторами, нельзя выполнить определение с необходимой точностью и, наконец, для ряда неспецифичных реакций не всегда удается подобрать подходящие индикаторы, что значительно усложняет проведение исследования с визуальной индикацией т.э. В этом случае становится особенно актуальным применение инструментальных методов, таких как кондуктометрии, амперометрии, потенциометрии и других, где вместо реагентов-индикаторов используют рабочие электроды, работа которых не зависит от изменения окраски анализируемого раствора до и после проведения титрования. В работе были использованы кондуктометр КЭЛ -1М2, ячейка С₁-0,1009, емкостью 20,0 мл, магнитная мешалка марки ММЗМ-5065 и микробюrette первого класса точности.

Оптимизация условий определения тория. Как правило, при кондуктометрическом титровании происходит изменение общей концентрации электролитов и соответственно электропроводность анализируемого раствора. На основе полученных при титровании данных строят график, где на оси абсцисс откладывают число миллилитров прилитого рабочего титрующего раствора, а ординат – электропроводность всей исследуемой системы. Анализируемый раствор – титруют равными порциями титранта, отмечая каждый раз его электропроводность. Результаты наблюдения наносят в виде точек на график и затем соединяют их линиями. Тем самым получают две кривые, пересечение (экстраполяция) которых соответствует конечной точке титрования (КТТ). Возможен и другой способ измерения КТТ, где прибор для измерения электропроводности исследуемого раствора соединяется с регистрирующим аппаратом (самописцем) с целью получения непрерывной записи измеренной концентрации определяемого компонента в ана-

лизируемой пробе при проведении кондуктометрического титрования.

Между тем при подготовке анализируемого раствора в него вводят различные по природе и концентрации фоновых электролитов и буферных смесей, обуславливающих большую электропроводность исследуемого раствора, гашение миграционных токов, лучший массоперенос и другие факторы, влияющие на ход кондуктометрического титрования [5].

Проведенные нами исследования показали, что характер кривых кондуктометрического титрования тория с помощью ЭДТА в анализируемых растворах, содержащих буферные смеси или фоновые электролиты зависит от pH среды.

Фоновые электролиты и буферные смеси. На основе описанных выше электрохимических явлений может показаться, что только заряженные частицы могут достигать рабочей поверхности электрода за счет миграции, массопересона (транспорта), диффузии, и что только они могут принимать участие в электрохимической реакции. В электрохимические процессы могут вступать также и нейтральная молекула деполяризатора и даже ион, имеющий тот же самый заряд, что и электрод, а следовательно, как можно полагать, отталкивающийся от него. В этих случаях массоперенос осуществляется не за счет миграции, а диффузии и конвекции. Известно, что диффузия происходит тогда, когда вследствие электронного переноса исчезновение вещества на электроде приводит к установлению градиента концентрации по этому веществу между поверхностью электрода и анализируемым раствором. Конвекция – способ массопереноса, при котором исследуемый раствор приводят в движение относительно индикаторного электрода каким-либо способом; перемешиванием, вращением, вибрацией электрода или периодическими изменениями объема электрода, как в случае капельного ртутного электрода. Во многих случаях скорость массопереноса является фактором, лимитирующим его скорость, с которой данное вещество может вступать в электрохимическую реакцию. Такая тесная связь между массопереносом и перемещением заряда существенна и важна для понимания и объяснения подобных электрохимических явлений.

Таблица 1. Влияние природы и концентрации фоновых электролитов и буферных смесей на результаты кондуктометрического определения 2,32 мг тория раствором ЭДТА ($P = 0,95$; $\pm \Delta X$)

№п/п	Природа и концентрация фоновых растворов и буферных смесей, 0,1 М	Найдено тория, мг	n	S	S_r
1	Гликокол	$2,31 \pm 0,06$	5	0,03	0,013
2	Универсальный	$2,33 \pm 0,13$	4	0,08	0,032
3	Фталевый	$2,47 \pm 0,09$	5	0,05	0,018
4	Боратный	$2,45 \pm 0,12$	5	0,06	0,024
5	Аммиачный	$2,42 \pm 0,24$	4	0,14	0,057

Таблица 2. Результаты кондуктометрического титрования 1,36 мг тория раствором ЭДТА в присутствии различных количеств буферной смеси Бриттона Робинсона ($P = 0,95$; $\pm \Delta X$)

№п/п	Объем буферной смеси, мл	Найдено тория, мг	n	S	S_r
1	1,0	$1,37 \pm 0,04$	5	0,02	0,015
2	2,5	$1,35 \pm 0,05$	5	0,03	0,019
3	5,0	$1,38 \pm 0,06$	4	0,04	0,025
4	7,5	$1,34 \pm 0,09$	5	0,05	0,034
5	10,0	$1,39 \pm 0,15$	4	0,09	0,062

Следует отметить, что исследование этих явлений в значительной мере упрощается, если массоперенос не осуществляется одновременно несколькими способами. Проще всего, хотя бы в лаборатории, необходимо исключить миграцию токов, что достигается добавлением в исследуемый раствор большой концентрации ($1 \cdot 10^{-1}$ М) сильно диссоциированной соли.

Определение тория раствором ЭДТА. Полученные при выполнении эксперимента значения pH характерны для реакций комплексообразования тория с ЭДТА, протекающих практически количественно. Если значение pH среды будет ниже указанной величины, то обратимость реакции усиливается, а если выше – реакция будет протекать еще более полно.

Однако следует отметить, что с увеличением pH среды возрастает возможность образования основных комплексов, что значительно изменяет условия кондуктометрического титрования тория раствором ЭДТА.

Нами установлено, что в сильнокислой среде ($pH=1,81-2,50$) могут определяться катионы тория в степени окисления +4, образующие наиболее устойчивые комплексы с ЭДТА, где КТТ наблюдается при молярном соотношении компонентов реакции, равном 1:2. Результаты табл. 1 показывают, что найденные концентрации тория при его кондуктометрическом титровании раствором ЭДТА находятся в строгом соответствии с

введенными его количествами. Нами установлено, что из всех выбранных фоновых электролитов и буферных смесей наилучшим оказался раствор Бриттона-Робинсона, а наихудшей – аммиачная буферная смесь, где относительное стандартное отклонение (S_r) равно 0,057.

При титровании Th^{+4} раствором ЭДТА, образующего высокоустойчивые комплексы в соответствии с теоретическими предпосылками, кривые титрования имеют изломы в т.э. при $pH=1,81-2,50$. Такая форма кривых титрования объясняется увеличением концентрации ионов водорода до т.э. и понижением их содержания после нее.

Из данных табл.2 можно заключить, что кондуктометрическое титрование тория раствором ЭДТА на различных количествах буферной смеси (Бриттона Робинсона) вполне возможно, поскольку полученные при этом результаты правильны и воспроизводимы с относительным стандартным отклонением (S_r), не превышающим 0,062 .

ЛИТЕРАТУРА

- Петрянов-Соколов И.В. Популярная библиотека химических элементов. М; Наука. 1983. С. 79-84.
- Бусев А.И., Титцов В.Г., Иванов В.М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. М; Химия. 1966. С. 64-79.
- Худякова Т.А., Крецков 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.

Резюме

Әр түрлі қышқылды-сілтілік қасиеттері бар фондық электролиттер мен буферлі орталарда ЭДТА ерітіндісімен торийді кондуктометриялық титрлеудің мүмкіншілігі көрсетілді және оның тиімді жағдайлары жасалынды.

Қышқылдық қасиеттері жогарылау зерттелінген фондар мен қоспаларда ең жақсы көрсеткіштер алынатыны және формасы бойынша жақсы қисық сзықтар шығатыны анықталды. ЭДТА көмегімен торийді кондуктометриялық анықтау әдістемесі метрологиялық бағаланды, ал алынған нәтижелер белгілі математикалық статистика әдістерімен өндөлді.

*Национальный университет
Узбекистана им. Мирзо Улугбека Поступила 8.09.09 г.*