

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.24: 543(075.8)

DOI 10.26456/vtchem2022.4.9

### МОДЕЛИРОВАНИЕ СМЕШАННОГО ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО И ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ В СЛОЖНЫХ СИСТЕМАХ

**В.В. Стецик, О.А. Матвиенко, В.А. Цыбулько**

*Донецкий национальный университет, г. Донецк*

Анализ смесей без предварительного их разделения или с минимальным разделением является актуальной задачей аналитической химии. В титриметрическом методе анализа значительными возможностями в этом направлении обладает смешанное титрование, то есть такой способ титрования, при котором в одном опыте протекают одновременно титриметрические реакции разных типов. В данной работе проведено моделирование титрования в системах, в которых протекают одновременно окислительно-восстановительное и осадительное титрование. Для расчета возникающих достаточно сложных систем алгебраических уравнений применена математическая компьютерная программа Maple. Рассмотрены четыре сложные системы, в которых окислителями являются соединения церия и ванадия, восстановителями – соединения титана, олова, железа и молибдена, а осадителями – соединения бария и серебра. В каждой системе предусмотрена регистрация конечных точек титрования трех компонентов, которые встречаются в материалах металлургического производства. Проведено сравнение эффективности сильных окислителей и восстановителей в качестве титрантов. Сведение в один опыт нескольких определений, которые обычно проводят отдельно, может дать экономию времени и реактивов. Работа имеет научное и методическое значение.

**Ключевые слова:** *сложные титриметрические системы, расчет кривых титрования, смешанное титрование, редокс-титрование.*

В настоящее время в аналитической химии способы определения отдельных известных веществ разными методами в основном разработаны, а разработка методов анализа смесей остается актуальной проблемой. Сократить ресурсы в принципе можно за счет определения в смеси в одном опыте более одного компонента, при этом возможно также уменьшить число необходимых операций по разделению на этапе пробоподготовки. Сложность моделирования систем и вычислительные трудности при определении в одном титриметрическом опыте более одного компонента значительно большие, чем при определении единственного компонента и потому в более сложных системах, как правило, применяют различные математические программы.

Применение математических компьютерных программ в комплексометрии описано в работах [1, 2, 3]. При титровании смесей кроме очевидных сложностей в вычислениях часто возникают не всегда очевидные проблемы химического плана. Так в работе [4] при успешном решении запланированных вопросов имеется и неучтенная проблема, выводы будут не столь категоричными, если учитывать соосаждение изоморфных анионов в процессе титрования. В титриметрическом анализе в этом плане определенными возможностями обладает смешанное титрование, то есть такое титрование, когда в одном опыте протекают одновременно титриметрические реакции разных типов, например, осаждения и нейтрализации. Смешанное титрование не является столь универсальным, как титрование одной титриметрической реакцией, но если в какой – то системе удастся его применить, то смешанное титрование может дать заметный выигрыш времени и реактивов на этапах пробоподготовки и определения, особенно при серийных анализах.

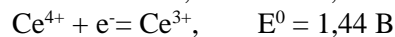
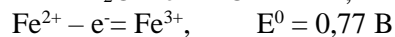
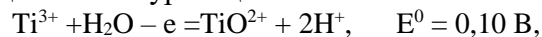
Ранее смешанное титрование было рассмотрено в работах [5; 6, с. 188], в настоящей статье моделирование смешанного титрования проведено подробно на других, более сложных, системах. Моделирование смешанного титрования в системах такой сложности в литературе ранее не описано. Уточнены характеристики титриметрической реакции ванадата с солью железа (II) и предложен более точный вариант определения ванадата. В расчетах кривых титрования в сложных системах неизбежно возникают вычислительные трудности, справиться с которыми на сегодня целесообразно с помощью математических программ. В работе была использована компьютерная программа *Maple*. Методика вычислений подобного рода с программой *Maple* изложена в работе [5], более полная информация по работе с программой дана в [7]. Справочные данные для расчетов брали из работ [8,9] и дополнительно проверяли по другим справочникам. Информация по расчету равновесий в аналитической химии с математической программой *Maple*, а также справочная информация по константам содержится в работе [10], но смешанное титрование в работе не рассматривается. Расчеты в нашей статье проводили без учета ионной силы раствора, как это общепринято в подобных расчетах, а серную кислоту считали полностью диссоциированной по двум ступеням.

### Основная часть

*Система 1.* Построить кривые окислительно-восстановительного и осадительного титрования в системе: 100 мл (0,05 М  $\text{TiCl}_3$  + 0,05 М  $\text{FeCl}_2$  + 0,1 М  $\text{FeSO}_4$  + 1,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) + V мл (0,1 М  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$  + 0,1 М  $\text{AgNO}_3$ ). Подобрать способы регистрации конечных точек титрования (КТТ) ионов титана, железа и хлорид-ионов.

*Решение.* Составим систему алгебраических уравнений, затем запишем программу на языке математической программы *Maple* и решим задачу.

Учитывая реальный потенциал полуреакции церия в серной кислоте, в расчетах используем значения стандартных электродных потенциалов полуреакций



Для осадительного титрования в системе традиционно использована аргентометрия. Сравнительно новая чувствительная и селективная методика определения хлорид-ионов [11], в которой эти ионы окисляются, а образующийся хлор регистрируется в газовой фазе, здесь не подходит, поскольку в методике присутствует окислитель и общий учет окислителя затрудняется. Очевидно, что титрантом  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$  вначале окисляется более сильный восстановитель  $\text{Ti}^{3+}$ , а потом  $\text{Fe}^{2+}$ . Но эта очередность выполняется чисто автоматически в соответствии с константами окислительно-восстановительных равновесий и не требует специальной очередности действий в вычислениях. Отметим, что малорастворимый в воде сульфат  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ , который может образоваться в системе, в осадок не выпадает, поскольку он растворим в разбавленных кислотах (серной, соляной) [12, с. 75].

Константа равновесия реакции на первом этапе

$$\lg K_1 = (1.44 - 0.10) \cdot 1 \div 0.0591 = 22.6734, \quad K_1 = 4,7 \cdot 10^{22}.$$

Таким же образом находим константу окислительно-восстановительного равновесия на втором этапе (окисление  $\text{Fe}^{2+}$ ):  $K_2 = 2,2 \cdot 10^{11}$ .

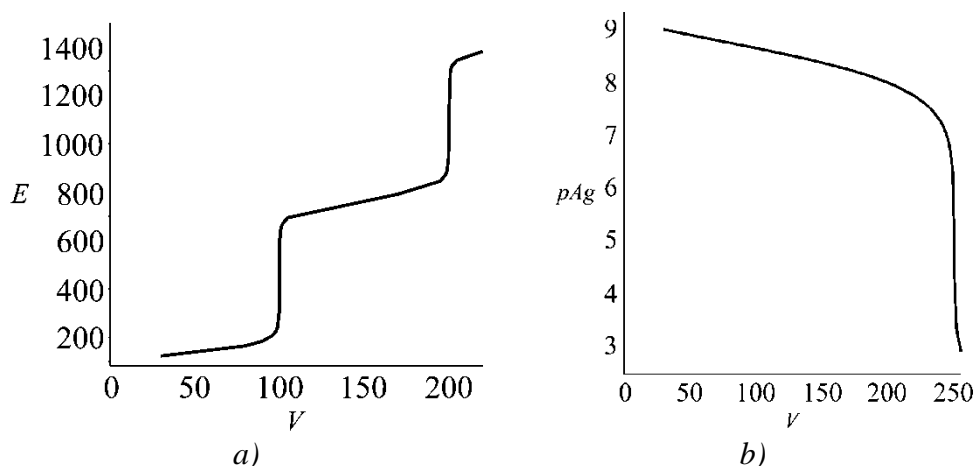
Система алгебраических уравнений:

- 1)  $[\text{TiO}^{2+}] \cdot [\text{Ce}^{3+}] \cdot [\text{H}^+]^2 / [\text{Ti}^{3+}] \cdot [\text{Ce}^{4+}] = 4,7 \cdot 10^{22}$ ,
- 2)  $[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{Ce}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Ce}^{4+}] = 2,2 \cdot 10^{11}$ ,
- 3)  $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$ ,
- 4)  $[\text{Ti}^{3+}] + [\text{TiO}^{2+}] = \text{C1}$ ,
- 5)  $[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = \text{C2} + \text{C3}$ ,
- 6)  $[\text{H}^+] = 2 \cdot \text{C4} + 2 \cdot [\text{TiO}^{2+}]$ ,
- 7)  $[\text{Ce}^{4+}] + [\text{Ce}^{3+}] = \text{C5}$ ,
- 8)  $[\text{Ag}^+] + \text{C}_{\text{oc}}(\text{AgCl}) = \text{C6}$ ,
- 9)  $[\text{Cl}^-] + \text{C}_{\text{oc}}(\text{AgCl}) = 3\text{C1} + 2\text{C2}$ ,
- 10)  $3[\text{Ti}^{3+}] + 2[\text{TiO}^{2+}] + 2[\text{Fe}^{2+}] + 3[\text{Fe}^{3+}] + [\text{H}^+] + 3[\text{Ce}^{3+}] + 4[\text{Ce}^{4+}] + [\text{Ag}^+] = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-]$ ,
- 11)  $E1 = 0,10 + 0,0591 \cdot \lg([\text{TiO}^{2+}] \cdot [\text{H}^+]^2 / [\text{Ti}^{3+}])$ ,
- 12)  $E2 = 0,77 + 0,0591 \cdot \lg([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}])$ ,
- 13)  $E3 = 1,44 + 0,0591 \cdot \lg([\text{Ce}^{4+}] / [\text{Ce}^{3+}])$ ,
- 14)  $p\text{Ag} = -\lg([\text{Ag}^+])$ ,
- 15)  $\text{ПК} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$ .

Сделаем дополнительные замечания по поводу обозначений и упрощений. Выражение 15 сигнализирует, когда при титровании произведение концентраций превысит произведение растворимости сульфата серебра. В течение опыта, который мы моделируем, выпадения осадка сульфата серебра не происходило, то есть выпадает в осадок только хлорид. Величина  $C_{oc}(AgCl)$ , необходимая для составления материального баланса, выражает количество моль указанного соединения в расчете на литр равновесного раствора. Вычисление значений электродных потенциалов при разных объемах титранта для проверки правильности следует проводить несколькими способами (выражения 11, 12 и 13).

Если возникает необходимость ускорить вычисления (зависит от характеристик компьютера), можно выражения 11-15 из основной системы уравнений вынести и вычислять их дополнительно с функцией *subs*, как это показано в работе [5]. При расчете этой и других подобных систем можно, а часто и необходимо, пренебрегать в суммарных выражениях переменными, заведомо очень малыми по сравнению с другими величинами. Правомерность приближения можно проверить по результатам расчета. Например, в начальной стадии титрования можно пренебречь окислителем, этот окислитель  $Se^{4+}$  содержится в системе в недостатке и при очень больших константах равновесия это пренебрежимо малая величина.

Обозначим переменные через  $x$ , вводим в программу *Maple*, вычисляем достаточное количество точек. С функцией *plot* в программе строим кривые отдельно для окислительно-восстановительного (рис. 1a) и осадительного (рис. 1b) титрования. Визуальная оценка обнаруживает на кривой 1a два хороших скачка, позволяющих отдельно зарегистрировать КТТ<sub>1</sub> (титан) и КТТ<sub>2</sub> (железо). При потенциметрическом титровании КТТ<sub>1</sub> можно зарегистрировать, титруя до значения потенциала около 440 мВ, КТТ<sub>2</sub> – до 1100 мВ. Для регистрации КТТ<sub>3</sub> (завершение титрования хлорид-ионов) надо снизить кислотность после второго скачка, добавив в колбу щелочи, и для более тонкой регулировки рН рекомендуют добавить порошок карбоната кальция [13, с. 479], а потом индикатор растворимый хромат.



Р и с . 1. Кривые смешанного окислительно-восстановительного (а) и осадительного (b) титрования в системе: 100 мл (0,05 М  $\text{TiCl}_3$  + 0,05 М  $\text{FeCl}_2$  + 0,1 М  $\text{FeSO}_4$  + 1,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) + V мл (0,1 М  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$  + 0,1 М  $\text{AgNO}_3$ )

Изменение потенциала на первом скачке при изменении объема  $\pm 0,1\%$  от эквивалентного составляет 249 мВ. В интервал с  $E^0$  в кислой среде от 315 до 564 мВ входит несколько индикаторов [8, с. 338], которые можно применить для регистрации КТТ<sub>1</sub>, например, тионол или толуидиновый синий (оба из бесцветной переходят в синюю окраску). Качество второго скачка почти такое, как первого. Подойдет индикатор, например, ферроин (появляется бледно-голубая окраска). Но если в одном опыте будет применено два индикатора, тогда для регистрации КТТ<sub>2</sub> лучше применить 2-дифениламинкарбоновую кислоту, дающую фиолетово-красную окраску, способную забить окраску первого индикатора. Разумеется, если интенсивность первого индикатора меньше и при наличии «свидетеля».

*Система 2.* Построить кривые окислительно-восстановительного и осадительного титрования в системе: 100 мл (0,05 М  $\text{SnSO}_4$  + 0,1 М  $\text{FeSO}_4$  + 0,05 М  $\text{FeCl}_2$  + 1,5 М  $\text{HCl}$ ) + Vмл (0,1 М  $(\text{NH}_4)_2\text{CeCl}_6$  + 0,05 М  $\text{BaCl}_2$ ). Подобрать способы регистрации КТТ ионов олова, железа и сульфат-ионов. Использовать значение электродного потенциала пары  $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$  в соляной кислоте 1,28 В.

*Решение.* В рассматриваемой системе, как и в предыдущей, протекают титриметрические реакции двух типов: окислительно-восстановительная (окисляются олово и железо, восстанавливается церий) и осадительная (осаждается сульфат бария). Из системы уравнений приведем только три оригинальные уравнения, остальные – по аналогии с предыдущей системой.

- 1)  $[\text{Sn}^{4+}] \cdot [\text{Ce}^{3+}]^2 / ([\text{Sn}^{2+}] \cdot [\text{Ce}^{4+}]^2) = 1,7 \cdot 10^{38}$ ,
- 2)  $[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{Ce}^{3+}] / ([\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Ce}^{4+}]) = 4,3 \cdot 10^8$ .

$$3) [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1.1 \cdot 10^{-10}.$$

Судя по численным значениям констант равновесия, при титровании сначала олово окисляется очень полно, затем железо – достаточно полно. В этой и в других системах расчеты кривых титрования проводили с учетом объема титранта. После нумерации веществ строго в порядке их написания и обозначений через  $x$  вводим систему уравнений в программу *Maple* в следующем виде (во фрагменте с теми же уравнениями показаны обозначения):

$$\begin{aligned} & \text{restart: with(Real Domain), solve:} \\ & C1 := \frac{(0.5y - 1 \cdot 100)}{(100 + V)} : C2 := \frac{(0.1 \cdot 100)}{(100 + V)} : C3 := \frac{(0.5e - 1 \cdot 100)}{(100 + V)} : \\ & C4 := \frac{(1.5 \cdot 100)}{(100 + V)} : C5 := \frac{0.1 \cdot V}{(100 + V)} : C6 := \frac{0.5e - 1}{(100 + V)} : V := 279.0 \quad V := 279.0: \\ & f1 := \frac{x2 \cdot x3^2}{x1 \cdot x4^2} = 0.17e39 : f2 := \frac{x6 \cdot x3}{x5 \cdot x4} = 0.43e9 : f3 := x7 \cdot x8 = 0.11e - 9 : \end{aligned}$$

Далее нарабатываем достаточное число точек и с функцией *plot* в программе строим кривые отдельно окислительно-восстановительного (рис. 2a) и осадительного (рис. 2b) титрования.

С помощью визуальной оценки обнаруживаем на кривой 2a два хороших скачка, позволяющих отдельно зарегистрировать КТТ<sub>1</sub> (олово) и КТТ<sub>2</sub> (железо). При потенциометрическом титровании КТТ<sub>1</sub> можно зарегистрировать, титруя до значения потенциала около 350-400 мВ (скачок очень высокий, поэтому есть выбор), КТТ<sub>2</sub> – до 1020 мВ. Для регистрации этих двух КТТ легко подобрать индикаторы со значениями  $E^0$ , близкими к приведенным, но применять несколько индикаторов в одном опыте не рекомендуется из за наложения окрасок.

Для регистрации КТТ<sub>3</sub> (завершение титрования сульфат-ионов) надо снизить кислотность после второго скачка, добавив в колбу щелочи и ацетатный буфер, добавить примерно равный объем ацетона или этанола и титровать с индикатором карбоксиарсеназо или другим аналогичным до синей окраски [14, с. 85]. Для определения сульфата можно также использовать ионоселективный электрод на барий (без добавления неводных растворителей) [15, с. 225] и титровать до середины скачка на рис. 2 b (pBa около 5,0).

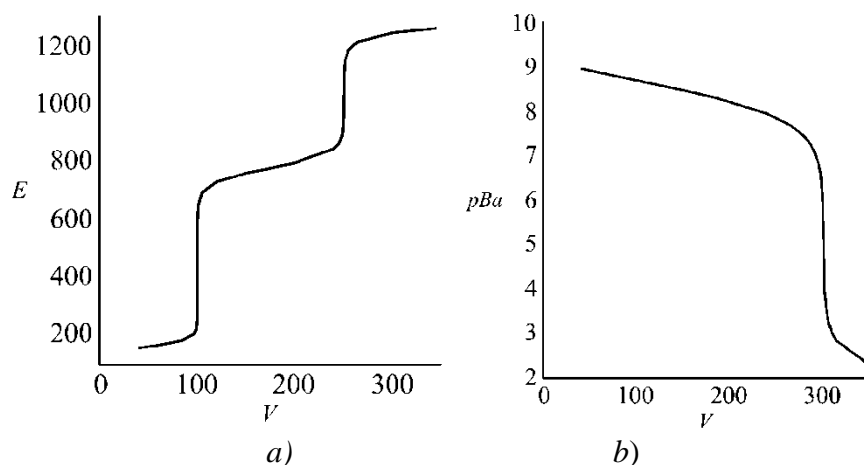
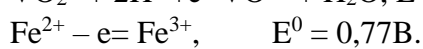
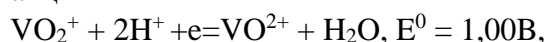


Рис. 2. Кривые смешанного окислительно-восстановительного (a) и осадительного (b) титрования в системе: 100 мл (0,05 М SnSO<sub>4</sub> + 0,1 М FeSO<sub>4</sub> + 0,05 М FeCl<sub>2</sub> + 1,5 М HCl) + V мл (0,1 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CeCl<sub>6</sub> + 0,05 М BaCl<sub>2</sub>)

**Система 3.** Построить кривые окислительно-восстановительного и осадительного титрования в системе: 100 мл (0,1 М NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> + 3 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) + V мл (0,1 М FeCl<sub>2</sub> + 0,5 М BaCl<sub>2</sub>). Подобрать способы регистрации КТТ ионов, содержащих ванадий, и сульфат-ионы. В расчетах использовать значения стандартных электродных потенциалов полуреакций



**Решение.** В системе со смешанным титрованием в титриметрической реакции каждого типа есть соединение со стандартной концентрацией. В окислительно-восстановительной титриметрической реакции в данной системе веществом со стандартной концентрацией может оказаться Fe<sup>2+</sup> или ванадат.

Ванадат в кислой среде сначала превращается в метаванадиевую кислоту, которая проявляет и основные свойства и с кислотой дает соль ванадила [16, с. 428]. Поэтому рабочая титриметрическая система отличается от исходной: 100 мл (0,05 М (VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2,9 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,05 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) + V мл (0,1 М FeCl<sub>2</sub> + 0,5 М BaCl<sub>2</sub>). Важно отметить, что в рабочую титруемую систему входит не сам исходный ванадат, а именно ванадил, и в выражение константы равновесия окислительно-восстановительной реакции входит ванадил. В данной системе, как и в предыдущих, протекают титриметрические реакции двух типов: окислительно-восстановительная (окисляется титрант железо, восстанавливается ванадий) и осадительная (осаждается сульфат бария). Как и в предыдущих системах составляем систему уравнений. Из

системы уравнений приведем только два уравнения, выражающие соотношения в равновесиях, остальные (материальные балансы и условие электронейтральности) – по аналогии с предыдущими системами:

$$1) [\text{VO}^{2+}] \cdot [\text{Fe}^{3+}] / ([\text{VO}_2^+] \cdot [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{H}^+]^2) = 7.8 \cdot 10^3,$$

$$2) [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1.1 \cdot 10^{-10}.$$

После нумерации веществ строго в порядке их написания и обозначений через  $x$  вводим систему уравнений в программу *Maple*, форма введения показана в предыдущем примере. Нарабатываем достаточное число точек и с функцией *plot* в программе *Maple*, строим кривые отдельно окислительно-восстановительного (рис. 3) и осадительного титрования. Кривую осадительного титрования приводить здесь нет необходимости, она характеризуется таким же скачком, как на кривой 2b, но КТТ сульфат-ионов наблюдается при объеме 600,0 мл.

Визуальная оценка обнаруживает на кривой (рис.3) скачок, позволяющий зарегистрировать КТТ ванадия с удовлетворительной точностью. При потенциометрическом титровании КТТ<sub>1</sub> (ванадия) можно зарегистрировать, титруя до значения потенциала 911 мВ. Данная методика описана в литературе и для регистрации КТТ ванадия рекомендуют индикатор ферроин [17, с. 19]. По справочным данным [8, с. 332] подходят еще некоторые индикаторы, например, 5,6-диметил-1,10-фенантролин (окраска желто-зеленая – красная).

Для регистрации КТТ<sub>2</sub> (завершение титрования сульфат-ионов) чтобы избежать наложения окрасок индикаторов, надо, как и в предыдущей системе, снизить кислотность после КТТ<sub>1</sub>, добавить ацетатный буфер и с ионоселективным электродом на барий титровать до рВа около 5,0. Некоторое отклонение от этого значения в данном случае не приводит к заметной ошибке в определении объема, поскольку скачок высокий.

Характеристики скачка на кривой окислительно-восстановительного титрования (рис. 3) таковы, что для точного титриметрического определения ванадата надо подобрать другой способ с более качественным скачком.



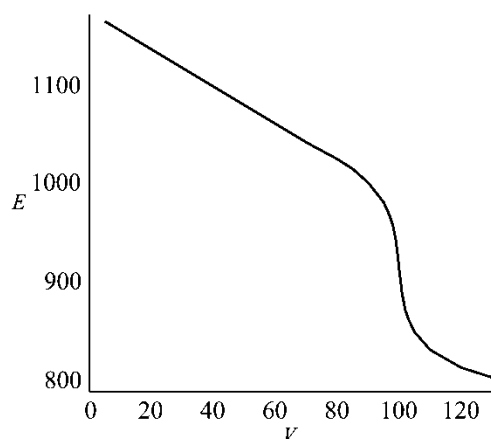


Рис. 3. Кривая окислительно-восстановительного титрования в рабочей системе: 100мл (0,05 М  $(VO_2)_2SO_4 + 2,9$  М  $H_2SO_4 + 0,05$  М  $(NH_4)_2SO_4$ ) + Vмл (0,1 М  $FeCl_2 + 0,5$  М  $BaCl_2$ )

*Система 4.* Построить кривые окислительно-восстановительного и осадительного титрования той же исходной смеси, что в системе 3, но со смешанным титрантом (0,1 М  $MoO_2Cl + 0,5$  М  $BaCl_2$ ). Оценить и сравнить характеристики скачков на кривых титрования и достижимой точности определений в целом в системах 3 и 4.

*Решение.* В данном случае рабочая титриметрическая система также отличается от исходной, что связано с особенностью поведения исходного ванадата в кислом растворе: 100 мл (0,05 М  $(VO_2)_2SO_4 + 2,9$  М  $H_2SO_4 + 0,05$  М  $(NH_4)_2SO_4$ ) + V мл (0,1 М  $MoO_2Cl + 0,5$  М  $BaCl_2$ ). В данной системе протекают титриметрические реакции окисления молибдена (V) до молибдена (VI) и очевидная реакция осаждения. Отметим, что получение не очень распространенного соединения молибдена (V), применяемого в титриметрии в роли восстановителя, хорошо известно [18, с. 93]. Из системы уравнений приведем только два уравнения, выражающие соотношения в равновесиях, остальные (материальные балансы и условие электронейтральности) – по аналогии с предыдущими системами:

$$1) [VO^{2+}] \cdot [MoO_2^{2+}] / ([VO_2^+] \cdot [MoO_2^+] \cdot [H^+]^2) = 6,3 \cdot 10^8,$$

$$2) [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Как и в предыдущей системе, обозначаем величины через  $x$ , вводим систему уравнений в программу *Maple* и строим кривые отдельно окислительно-восстановительного (рис. 4) и осадительного титрования. Кривую осадительного титрования мы здесь не приводим, ее характеристики совпадают с кривой осадительного титрования в системе 3.

Кривая окислительно-восстановительного титрования (рис. 4) характеризуется довольно высокой крутизной (максимальный индекс крутизны на скачке  $1,1 \cdot 10^3$  В / л) и высотой скачка (0,219 В при изменении

объема  $\pm 0,1\%$  от эквивалентного). А кривая (рис. 3) окислительно-восстановительного титрования имеет максимальную крутизну около 30 В / л и высоту скачка при объеме  $\pm 2\%$  от эквивалентного 0,086 В. Учитывая, что ширина интервала перехода типичного редокс-индикатора равна примерно 0,12 В [19, с. 290] приходим к выводу о прогнозируемой возможности индикаторного титрования в системе 4 с ошибкой в пределах 0,1 %, а в системе 3 – с ошибкой пару процентов. Таким образом, титрование по системе 4 для определения ванадия (или определения железа, если концентрация ванадата стандартная) дает возможность значительно более точного определения, чем по системе 3.

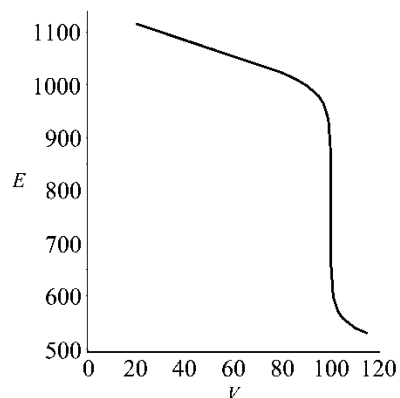


Рис. 4. Кривая окислительно-восстановительного титрования в рабочей системе: 100мл (0,05 М  $(VO_2)_2SO_4 + 2,9$  М  $H_2SO_4 + 0,05$  М  $(NH_4)_2SO_4$ ) + Vмл (0,1 М  $MoO_2Cl + 0,5$  М  $BaCl_2$ )

Надежность проведенного моделирования требует подтверждения. Правильность результатов моделирования по нашей методике была подтверждена на многих примерах в работе [5] для разных типов титриметрических реакций, где показано практическое совпадение основных характеристик известных из практики систем и их расчетных моделей. В общем случае тенденции в этой области таковы, что надежность отработанных методов моделирования с каждым годом возрастает, поскольку все время уточняются соответствующие константы и закономерности.

### Заключение

Приведена новая методика моделирования смешанного осадительного и окислительно-восстановительного титрования в сложных системах, предложены способы отдельного определения более одного компонента в каждой из нескольких систем, встречающихся в материалах металлургического производства. Эти способы дают некоторую экономию ресурсов на этапах пробоподготовки и анализа по сравнению с определением по одному веществу в опыте. Применение восстановителя соединения молибдена (V) вместо соли железа (II) дает

возможность значительно повысить точность титриметрического определения ванадата.

Для анализа смесей предпочтительней именно сильные титранты окислители и восстановители, способные образовать общий высокий скачок на кривой, на котором вмещаются больше качественных скачков КТТ отдельных компонентов. При этом титранты-восстановители в общем случае предпочтительней потому, что многие индикаторы обесцвечиваются, переходя при титровании в восстановленную форму, и не дают накладки окрасок на следующий индикатор в этом опыте. К слабой стороне титрантов-восстановителей относится необходимость работать с ними, как правило, в среде относительно инертных газов, но эта проблема легко решается при выполнении анализов на постоянной основе в специализированных лабораториях. Умеренно сильные восстановители типа железа (II) и молибдена (V) имеют перед сильными восстановителями ванадата то преимущество, что с применением умеренных восстановителей процесс ограничивается образованием ванадия (IV), а дальнейшее восстановление ванадия гарантированно отсекается, если оно трудноконтролируемо и нежелательно.

#### Список литературы

- 1 Шумар С.В., Гавриленко М.А., Кузьминская Е.А. Комплексометрическое дифференцированное определение меди (II) и цинка (II) с использованием математической модели процесса // Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2015. Т. 326. № 8, С. 71-77.
- 2 Згнетов А.В., Вершинин В.И. Компьютерное моделирование комплексометрического титрования органических веществ // Вестн. Ом. ун-та. 2006, № 3, С. 42-44.
- 3 Калашников Д.В., Вершинин В.И. Компьютерное моделирование смесей металлов // Вестн. Ом. ун-та. 1999, Вып.4. С. 43-46.
- 4 Чеботарев В.К., Ильина И.Г., Пасека А.Е. и др. Критерии прогнозирования возможности титрования смесей неорганических анионов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 12. С. 10-12.
- 5 Стецик В.В. Расчет и анализ ионных равновесий в аналитической химии : учебное пособие 4-е изд., перераб. Донецк :ДонНУ, 2021. 257 с.
- 6 Стецик В.В., Матвиенко О.А., Цыбулько В.А. Моделирование смешанного титрования с совместным применением цериметрии и аргентометрии в сложных системах // Наука и образование: отечественный и зарубежный опыт : Сорок восьмая международная научно-практическая конференция : сборник трудов конференции, [30 мая 2022 г., г. Белгород]. Белгород : Изд-во ООО «ГиК», 2022. С. 188–193.
- 7 Дьяконов В.П. Maple 10 / 11 / 12 / 13 / 14 в математических расчетах Москва: ДМК Пресс, 2011. 800 с.

- 8 Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии 6-е изд., перераб. и доп. Москва: Химия, 1989. 448 с.
- 9 Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов / под ред. С. А. Симановой. Санкт-Петербург : Професионал, 2004. 998 с.
- 10 Whiteley R. V. Equilibrium in Analytical Chemistry Using Maple – Part II // J. Pacific university Oregon, 2013, 226 p.
- 11 Горбунова М.О., Баян Е.М., Шевченко А.В., Кулягинова М.С. Цветометрическое определение хлоридов в воде с использованием газовой экстракции и метилового оранжевого // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21, № 3. С. 274-280.
- 12 Реми Г. Курс неорганической химии; пер. с 11-го нем. изд. А.И. Григорьева [и др.]; под ред. А. В. Новоселовой. Москва: Мир, 1966. Т. 2. 836 с.
- 13 Кристиан Г. Аналитическая химия : учебник для студентов вузов : в 2 томах / пер. с англ. А.В. Гармаша [и др.]. Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. Т. 2. 504 с.
- 14 Коренман И. М. Новые титриметрические методы. Москва: Химия, 1983. 178 с.
- 15 Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды /пер. с чеш. А.Р. Тимербаева; под ред. [и с предисл.] О.М. Петрухина. Москва : Мир, 1989. 267 с.
- 16 Угай Я.А. Общая и неорганическая химия: учебник для студентов вузов, обучающихся по направлению и специальности "Химия" / 2-е изд., испр. Москва: Высш. шк., 2000. 527 с.
- 17 Коростелев П.П. Титриметрический и гравиметрический анализ в металлургии. Москва: Металлургия, 1985. 320 с.
- 18 Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. Москва: Изд-во АН СССР, 1962. 301 с.
- 19 Вершинин В.И., Власова И.В., Никифорова И.А. Основы аналитической химии: учебное пособие; Омский гос. ун-т им. Ф.М. Достоевского. Омск : Изд-во ОмГУ, 2007. 592 с.

*Об авторах:*

СТЕЦИК Василий Васильевич – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии, Донецкий национальный университет (283001, ДНР, г. Донецк, ул. Университетская, 24); e-mail: v.stetsik@donnu.ru

МАТВИЕНКО Оксана Артуровна – заведующая учебной лабораторией кафедры аналитической химии, Донецкий национальный университет (283001, ДНР, г. Донецк, ул. Университетская, 24); e-mail: v.stetsik@donnu.ru

ЦЫБУЛЬКО Валерий Андреевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры высшей математики и методики преподавания математики, Донецкий национальный университет (283001, ДНР, г. Донецк, ул. Университетская, 24); e-mail: v.stetsik@donnu.ru.

## **MODELING OF MIXED REDOX AND PRECIPITATION TITRATION IN COMPLEX SYSTEMS**

**V.V. Stetsyk, O.A. Matvienko, V.A. Tsybulko**

*Donetsk National University, Donetsk*

The analysis of mixtures without their preliminary separation or with minimal separation is an urgent task of analytical chemistry. In the titrimetric method of analysis, mixed titration has significant opportunities in this direction, that is, a titration method in which titrimetric reactions of different types occur simultaneously in one experiment. In this paper, titration modeling is carried out in systems in which redox and precipitation titration occur simultaneously. The mathematical computer program Maple is used to calculate the arising rather complex systems of algebraic equations. Four complex systems are considered, in which cerium and vanadium compounds are oxidizers, titanium, tin, iron and molybdenum compounds are reducing agents, and barium and silver compounds are precipitators. Each system provides registration of the end points of titration of three components that are found in materials of metallurgical production. The effectiveness of strong oxidants and reducing agents as titrants is compared. Combining several definitions into one experiment, which are usually carried out separately, can save time and reagents. The work has scientific and methodological significance.

**Keywords:** *complex titrimetric systems, calculation of titration curves, mixed titration, redox titration*