

УДК 543.3:543.241.5:[546.185+541.132

## рН-МЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТРУЕМОЙ КИСЛОТНОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОФОСФАТА НАТРИЯ

Хосроева Д.А., Курзанов А.Н., Турьян Я.И.

*Кубанский государственный медицинский университет, Краснодар*

Подробная информация об авторах размещена на сайте

«Учёные России» - <http://www.famous-scientists.ru>

**В работе предложена теория многоосновного фосфатного реагента - гидрофосфата натрия – для рН-метрического определения титруемых кислот без титрования. Получена зависимость рН раствора от величины титруемой кислотности и рассчитан температурный коэффициент постоянных величин, необходимый для определения суммарной концентрации титруемых кислот.**

рН-метрический метод определения титруемой кислотности (ТК) основан на измерении рН после проведения аналитической реакции со специальным реагентом (слабым основанием), взятом в избытке по отношению к количеству нейтрализуемых определяемых кислот. Именно избыток слабого основания обеспечивает быстрое и полное превращение определяемых кислот в соответствующие соли.

Целью данной работы было изучение возможности применения слабого основания – гидрофосфата натрия  $Na_2HPO_4$  для определения ТК в водных растворах. Этот реагент характеризуется достаточно высокой основностью и имеет ряд неоспоримых преимуществ перед другими реагентами:

1) использование с  $Na_2HPO_4$  стандартного фосфатного буфера для настрой-

ки рН-метра позволяет увеличить точность измерения рН.

2) в литературе имеются подробные данные для оценки температурного коэффициента для определения ТК с фосфатным реагентом [1], [2], [3].

3) фосфатный реагент может выпускаться промышленностью в виде Таблеток по технологии для стандартного буферного раствора.

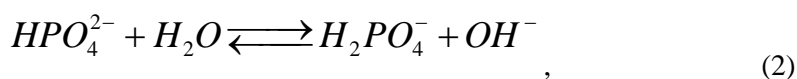
Для успешного применения многоосновного фосфатного реагента нами предложена теория действия его в водных растворах. Она основана на уравнении электронейтральности раствора, что позволяет установить оптимальный диапазон рН для аналитических целей и найти причину нарушения аналитической зависимости.

При определении ТК в растворе  $Na_2HPO_4$  рН раствора определяется тремя равновесиями:

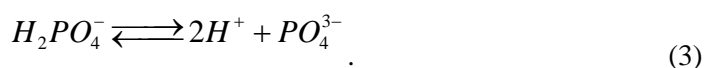
- аналитической реакции:



- реакции гидролиза  $HPO_4^{2-}$ :



-реакции диссоциации  $H_2PO_4^-$



где  $\sum H_x An$  - величина ТК.

В системе  $Na_2HPO_4 + \sum H_x An$  из-за избытка  $HPO_4^{2-}$  и высокой его основности полнота прохождения реакции (1) близка к 100%, и протонизацией  $\sum An^{x-}$  можно пренебречь. Малые величины  $\sum H_x An$  по сравнению с исходной концентрацией ( $C_r$ ) позволяют пренебречь влиянием изменения ионной силы раствора (I) на коэффициенты активности и считать концентрационные константы диссоциации постоянными величинами.

Условие электронейтральности раствора:

$$[Na^+] + [H^+] = [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] + [OH^-] + N_a, \quad (4)$$

где в квадратных скобках указаны равновесные концентрации (моль  $л^{-1}$ ),  $N_a$  - величина ТК для  $\sum H_x An$

$$[Na^+] = 2C_r, \quad (5)$$

$$C_r = [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]. \quad (6)$$

Используя уравнения для концентрационных констант диссоциации

$$K_{a_2}^r = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}, \quad (7)$$

$$K_{a_3}^r = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}, \quad (8)$$

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-]. \quad (9)$$

и с учетом (5), (6) находим:

$$[H_2PO_4^-] = \frac{C_r [H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a_2}^r [H^+] + K_{a_2}^r K_{a_3}^r}, \quad (10)$$

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{C_r K_{a_2}^r [H^+]}{[H^+]^2 + K_{a_2}^r [H^+] + K_{a_2}^r K_{a_3}^r}, \quad (11)$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{C_r K_{a_2}^r K_{a_3}^r}{[H^+]^2 + K_{a_2}^r [H^+] + K_{a_2}^r K_{a_3}^r}. \quad (12)$$

Из (5), (6), (9 - 12) и учитывая, что  $C_r \gg K_{a_2}^r$  и в исследованной области pH 6,8 - 9,1, а  $C_r \gg [H^+]$  и  $[H^+] \gg K_{a_3}^r$  получаем:

$$N_a = \frac{C_r ([H^+]^2 - K_{a_2}^r K_{a_3}^r) - K_{H_2O} ([H^+] + K_{a_2}^r)}{[H^+] ([H^+] + K_{a_2}^r)}, \quad (13)$$

Чтобы найти оптимальный диапазон рН для определения ТК без титрования, рассчитаны коэффициенты активности ионов  $f_z$  при ионной силе исходного водного раствора реагента  $Na_2HPO_4$   $I = 3C_r$  по уравнению Дэвиса [3]:

$$-\lg f_z = Z^2 A_0 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right) \quad (14)$$

где  $Z$  - заряд иона,  $A_0$  - константа, зависящая от температуры (при  $25^\circ C$   $A_0 = 0,511$ ). Результаты расчета коэффициентов активности с помощью уравнения (Таблица 1).

Таблица 1. Коэффициенты активности ионов ( $f_z$ ) в  $H_2O$  при  $25^\circ C$ .

$C_r$ моль $\cdot$ л <sup>-1</sup>	I	Z(±)		
		1	2	3
0,020	0,060	0,804	0,419	0,141
0,060	0,180	0,735	0,292	0,063
0,200	0,600	0,689	0,225	0,035

На основании термодинамических констант диссоциации  $pK_{a_2}^0 = 7,0$  [1],  $pK_{a_3}^0 = 12,3$  [4],  $pK_{H_2O}^0 = 14,00$  [4] и коэффициентов активности (Таблица.1) рассчитаны концентрационные константы диссоциации (9-11) для выбранных условий:  $C_r = 0,20M$  и  $I = 0,60$ , используя следующие уравнения:

$$K_{a_2}^r = \frac{K_{a_2}^0}{f_{z=2}} = 2,80 \cdot 10^{-7} \quad (15)$$

$$K_{a_3}^r = K_{a_3}^0 \frac{f_{z=2}}{f_{z=1} f_{z=3}} = 4,70 \cdot 10^{-12} \quad (16)$$

$$K_{H_2O} = \frac{K_{H_2O}^0}{f_{z=1}} = 2,11 \cdot 10^{-14} \quad (17)$$

Величина рН исходного раствора реагента ( $pH = pH_0$  при  $N_a = 0$  и  $C_r = 0,20M$ ) оказалась равной 9,1, что совпадает с экспериментально найденной [5].

Оптимальный для аналитических целей диапазон рН = (8,4 – 7,4) при  $N_a = (0,62-4,94)$  ммоль экв  $\cdot$  л<sup>-1</sup> был определен экспериментально и подтвержден расчетом по уравнению:

$$pH = A_1 + \lg N'_a \quad (18)$$

где:

$$N'_a = \frac{C_r}{N_a} - 1 \quad (19)$$

$$A_1 = -\lg K_{a_2}^r f_{z=1} \quad (20)$$

$A_1$  - постоянная величина при постоянной ионной силе раствора и температуре.

$$pH - \lg\left(\frac{C_r}{N_a} - 1\right)$$

Уравнение (18) соответствует линейной зависимости с наклоном, равным единице.

Если

$$\gamma = \frac{C_r}{N_a} \square 1, \tag{21}$$

При условии (21) из (18) находим:  $pH = A_2 - \lg N_a$ , (22)

где

$$A_2 = -\lg \frac{K_{a_2}^r f_{z=1}}{C_r}, \tag{23}$$

$A_2$  - постоянная величина при постоянной ионной силе раствора и температуре.

При применении уравнения (18) для нахождения  $N_a$  влияние температуры проявляется через зависимость константы  $A_1$  от температуры. Это обусловлено зависимостью  $K_{a_3}^0$  от температуры [1].

$$pK_{a_2}^0 = \frac{1979,5}{T} - 5,3591 + 0,019840T, \tag{24}$$

Для исключения влияния температуры при определении  $N_a$  рассчитаны  $K_{a_2}^r, f_{z=1}, f_{z=2}$  при разных температурах, соответствующие величины  $A_1, A_2$  (Таблица 2) и их температурный коэффициент  $\mu' = 3,5 \cdot 10^{-3}$ . Его правильность подтверждает значение  $\mu'' = -3,3 \cdot 10^{-3}$  (Таблица.2), найденное Национальным Бюро Стандартов США для стандартного фосфатного буферного раствора.

**Таблица 2.** Влияние температуры на константы  $A_1$  и  $A_2$  в аналитических уравнениях (18) и (22).

$t^\circ, C$	$A_0$	I=0		OI=0,60						
		$K_{a_2}^0 \cdot 10^8$	$f_{z=1}$	$f_{z=2}$	$K_{a_2}^r \cdot 10^7$	$A_1$	$A_2$	$-\mu' \cdot 10^3$	pH	$-\mu'' \cdot 10^3$
15	0,5280	5,888	0,693	0,230	2,560	6,751	6,052	4,4	6,90	4,6
20	0,5070	6,166	0,690	0,228	2,704	6,729	6,030		6,88	
25	0,5115	6,310	0,689	0,225	2,804	6,715	6,016	3,0	6,86	4,6
								3,2		
30	0,5161	6,456	0,685	0,221	2,921	6,698	5,999	3,2	6,85	

$C_r = 3,3 \cdot 10^{-3}$

$C_r = 3,5 \cdot 10^{-3}$

**Выводы**

1. Предложена теория многоосновного фосфатного реагента с использованием  $0,02 - 0,20M Na_2HPO_4$  для рН-метрического определения ТК без титрования и отмечен ряд преимуществ этого реагента.

2. Получена зависимость рН от  $N_a$  при небольшом избытке реагента по отношению к сумме определяемых ТК, важная для аналитических целей.

3. Рассчитан температурный коэффициент постоянных величин в зависимости рН от  $N_a$ , необходимый для определения  $N_a$ .

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:**

1. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов/ Пер.с англ. под ред. Фрумкина А.Н. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. – с. 541-601.
2. Турьян Я.И., Данильчук С.И., Лапшина Т.М., Макарова Л.М. А.с. СССР 1991. №1688159, Б.И. № 40 от 30.10.91.
3. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии / Пер. с англ. Петрухина О.М. и Спивакова Б.Я. М.: Мир. 1979. с.15.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. – с.189, 298.
5. Швабе К. Основы техники измерения рН/ Пер. с нем. Под ред. Солодаря Л.С. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. – с.328, 334.

**pH-METRIC DETERMINATION OF TITRATABLE ACIDITY USING SODIUM HYDROPHOSPHATE**

Khosroyeva D.A., Kurzanov A.N., Turyan Ya.I.  
*Kuban' state medical university, Krasnodar*

In the article the theory of polybasic phosphate reagent – sodium hydrophosphate – was suggested for evaluation titratable acids without titration. The correlation between pH of solution and titratable acid magnitude was obtained. The temperature coefficient of constants for total acidity determination was calculated.