

УДК 543.062:543.272.8<sup>1</sup>

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-209-224

**Е.Р. Малышева, Л.И. Торопов**

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*В работе рассмотрено взаимное влияние компонентов (медь, цинк, алюминий), составляющих основу медь-цинк-алюминиевого катализатора, при их отдельном титриметрическом определении. Проведены эксперименты по устранению мешающего действия с использованием различных маскирующих реагентов. В результате исследования определены методики и маскирующие вещества, обеспечивающие наиболее точное количественное определение искомого элемента, проведено количественное титриметрическое определение элементов в реальном объекте.*

**Ключевые слова:** комплексонометрическое титрование; медь-цинк-алюминиевый катализатор; маскирующие вещества

**E.R. Malysheva, L.I. Toropov**  
Perm State University, Perm, Russia

### DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF METHANOL SYNTHESIS CATALYST TITRYMETRIC METHOD

*The mutual influence of the components (copper, zinc, aluminum), which form the basis of the copper-zinc-aluminum catalyst, is considered in their work, with their separate titrimetric determination. Experiments have been carried out to eliminate the interfering action using various masking reagents. As a result of the research, methods and masking substances were determined that ensure the most accurate quantitative determination of the element sought, and a quantitative titrimetric determination of the elements in a real object was carried out.*

**Key words:** complexometric titration; Copper-zinc-aluminum catalyst; Masking agents

---

© Малышева Е.Р., Торопов Л.И., 2017

В современных химических производствах для интенсификации процесса широко используются различные типы катализаторов. Например, при производстве метанола интенсификация производства, создание крупных однолинейных установок и повышение качества товарного продукта во многом определяются активностью, селективностью и термостойкостью применяемых катализаторов. В зависимости от химического состава катализаторов, наличия в них промоторов из смесей оксидов углерода и водорода могут быть получены метанол, высшие спирты, углеводороды, альдегиды или кислоты.

Используемые в промышленности катализаторы синтеза метанола подразделяют на высокотемпературные (цинк-хромовые, цинк-хромовые с добавкой соединений меди) и низкотемпературные (медь-цинк-алюминиевые, медь-цинк-хромовые и другие медьсодержащие катализаторы) [1]. Полагаем, что исследование катализаторов должно носить комплексный характер, обеспечивающий выявление их основных потребительских характеристик. К таковым, прежде всего, относятся активность, механическая прочность и стабильность в работе. Однако нередко возникает потребность и в установлении фазового и химического состава, который обеспечивает полноценную функциональную способность катализатора. Существует большой набор методов, позволяющих фиксировать свойства катализаторов. При их изучении могут быть использованы рентгенофазовый ана-

лиз, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронная и мессбауэровская спектроскопия, методы ЭПР и ЯМР, а также наиболее доступные приемы «мокрой» химии.

В данной работе изучалась возможность количественного определения титриметрическими методами макрокомпонентов низкотемпературного медь-цинк-алюминиевого катализатора, одного из серии «катализаторов Бласяка» [2]. В связи с чем исследовались литературные данные по маскированию макросоставляющих, оказывающих мешающее взаимное влияние при их определении. Цель маскирования – устранить влияние присутствующих в растворе веществ на реакции обнаружения или количественного определения какого-либо элемента. Преимущество маскирования, по сравнению с методами отделения мешающих веществ посредством осаждения, экстракции, отгонки и других, состоит в экспрессности: не нужно затрачивать время на операции фильтрования и промывания осадков, разделения фаз и т.д. Маскирование, основанное на реакциях комплексообразования – наиболее важный и широко распространенный прием повышения селективности аналитических реакций [3, 4]. В табл.1 приведены важнейшие маскирующие лиганды, чаще всего применяющиеся в практике анализа.

Таблица 1

## Наиболее распространенные маскирующие лиганды

Маскирующие лиганды	Маскируемые ионы
1) Неорганические:	
Фториды	Al, Ba, Be, Bi, Ca, Ce, Co, Cr, Fe, Ge, Hf, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Np, Pb, PЗЭ, Sb, Sc, Sn, Sr, Ta, Te, Th, U, W, <b>Zn</b>
Хлориды	Ag, Au, Ga, Hg, In, Pb, Sb, Sn, Tl
Бромиды	Ag, Au
Иодиды	Ag, Au, Bi, Cd, <b>Cu</b> , Hg, Pb, Pd, Pt, Sb, Sn, Te
Гидроксиды	Al, As, Bi, Fe, Ga, Mg, Nb, Pb, Sb, Sn, Ta, Ti, <b>Zn</b>
Пероксид водорода	Co, Cr, Hf, Mo, Nb, Po, Ta, Ti, U, V, W
Сульфид-ион	As, <b>Cu</b> , Fe, Sb, Te
Тиосульфат	Ag, Au, Bi, Cd, Co, <b>Cu</b> , Fe, Hg, Pb, Pd, Pt, Sb
Сульфит	Fe, Hg, Te
Сульфат	Ba, Cr, Hf, Pb, Sr, Th, Ti, Zr
Тиоцианаты	Ag, Au, Bi, Cd, Co, <b>Cu</b> , Hg, In, Ir, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, W, <b>Zn</b>
Тиофосфат	Co
Цианид	Ag, Au, Cd, Co, Fe, Hg, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Ru, Tl, V, <b>Zn</b>
Аммиак	Ag, Au, Cd, Co, <b>Cu</b> , Ni, Pd, Pt, Zn
Гидроксиламин	As, <b>Cu</b> , Fe, Mo, Tl
Нитрит	Co, <b>Cu</b> , Pd, Pt
Фосфат	Ce, Fe, Hf, Sn, U, W, Zr
Пирофосфат	Ce, Cr, Fe, Hf, Mg, Mn, Zr
Полифосфат	Ca, Bi, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, W, <b>Zn</b>

Маскирующие лиганды	Маскируемые ионы
Гексаметафосфат	Mg
Карбонат	Zr, U
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Al, Ca, Mg
Co(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	<b>Cu</b>
SnCl <sub>2</sub>	Fe
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	<b>Zn</b>
2) Органические:	
Лиганды, содержащие донорные атомы азота:	
2,2'-Дипиридил	Fe
1,10-Фенантролин	Cd, Co, <b>Cu</b> , Fe, Ni, <b>Zn</b>
Этилендиамин	Co, <b>Cu</b>
Триаминотриэтиламин	Co, <b>Cu</b> , Hg, Ni, <b>Zn</b>
Тетраэтиленпентамин	Co, <b>Cu</b>
Пентаэтиленгексамин	Co, <b>Cu</b> , Hg, Ni, <b>Zn</b>
Лиганды, содержащие донорные атомы кислорода:	
Уксусная кислота	<b>Al</b> , Cr, Pb, Th
Лимонная кислота	Ag, As, <b>Al</b> , Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Cr, Co, <b>Cu</b> , Ga, Hf, Hg, Ir, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Pd, Pt, P3Э, Rh, Sb, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, W, <b>Zn</b> , Zr
Муравьиная кислота	<b>Al</b> , Cr
Винная кислота (+ ее соли K,Na)	<b>Al</b> , As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, <b>Cu</b> , Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, Ir, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Pd, Pt, P3Э, Rh, Sb, Sc, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, <b>Zn</b> , Zr
Щавелевая кислота	<b>Al</b> , Bi, Fe, Ga, Ge, Hf, Mg, Mn, Mo, Nb, Sb, Sn, Ta, Tl, U, V, W, <b>Zn</b> , Zr
Малоновая кислота	<b>Al</b> , Cd, Co, Fe, Ni, <b>Zn</b>

Продолжение таблицы 1

Маскирующие лиганды	Маскируемые ионы
Глюконовая кислота	<b>Al</b> , Ti
Салициловая и сульфосалициловая кислоты	<b>Al</b> , Be, Bi, Cr, Fe, Ga, Mn, Ni, Th, Ti, Zr
Пирогаллол	Zr
Тирон	<b>Al</b> , Be, Bi, Ce, Co, Cr, <b>Cu</b> , Fe, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Pb, Ti, V, W, Zr
Ацетилацетон	<b>Al</b> , Be, Fe, Pd
Аскорбиновая кислота	Bi, <b>Cu</b> , Fe, Hg, Mo, Ti
Гликоль	Mg
Маннит	<b>Al</b> , Mo, Ti, V, W
Формальдегид	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Глицерин	<b>Zn</b>
Лиганды, содержащие донорные атомы кислорода и азота:	
ЭДТА	<b>Al</b> , Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, <b>Cu</b> , Fe, Ga, Hf, Hg, In, La, Mg, Mn, Mo, Nd, Ni, Pb, Pd, Pt, P3Э, Sn, Sr, Th, Ti, Tl, U, W, <b>Zn</b> , Zr
ЦДТА	Ba, Hf, Mg, Mn, Mo, Ta, Th, Ti, W, Y, <b>Zn</b> , Zr
ЭГАТА	Ba, Ca, Cd
N, N' - Дигидроксиэтилглицин	Ba, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, <b>Cu</b> , Cr, Fe, Hf, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Sr, Th, Ti, Tl, <b>Zn</b> , Zr
Аминоуксусная кислота	Cd, Co, <b>Cu</b> , Ni, <b>Zn</b>
Диметилглиоксим	Co, Ni
Пиридин-2-карбоновая кислота	<b>Cu</b> , Ni
ГЭДТА	<b>Cu</b>
ПАН	<b>Zn</b>
7-Иод-8-оксихинолин-5-сульфоная кислота	Ti
НТА	Bi, Ca, Cd, Ce, Cr, <b>Cu</b> , Fe, Hf, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt, Sr, Th, Ti, Tl, <b>Zn</b> , Zr

Маскирующие лиганды	Маскируемые ионы
Лиганды, содержащие донорные атомы серы и азота:	
ДДКNa	Ag, Bi, Cd, Co, <b>Cu</b> , Hg, Ni, Pb
ГЭДКNa	Ag, Au, Bi, Cd
Тиомочевина	Ag, Au, Bi, Cu, Fe, Hg, In, Ir, Os, Pt, Ph, Ru
Дитизон	Bi, Cd, <b>Zn</b>
Тиосемикарбазид	<b>Cu</b> , Hg
Тиокарбогидразид	<b>Cu</b>
Цистеин	Bi, Cd, <b>Cu</b> , Hg, <b>Zn</b>
Лиганды, содержащие донорные атомы серы и кислорода:	
Тиогликолевая кислота	Ag, Bi, Cd, Co, Cr, <b>Cu</b> , Fe, Hg, In, Ni, Pb, Sn, Tl
2,3-Димеркаптопропанол	Al, As, Bi, Cd, Co, <b>Cu</b> , Fe, Hg, Mn, Pb, Sb, Sn, <b>Zn</b>
Унитиол	As, Bi, Cd, Ga, Hg, In, Pb, Sb, Sn, <b>Zn</b>
Димеркаптоянтарная кислота	Cd, Co, <b>Cu</b> , Fe, Hg, Ni, Pb
ДМПК	Cd, Co, <b>Cu</b> , Ni, Pb
КМДК	Cd, <b>Cu</b> , Ni, Pb

**Примечание.** ЦДТА – циклогександиаминтетрауксусная кислота; ЭГАТА – этиленгликоль-бис-(2-аминоэтиловый эфир)тетрауксусная кислота; ЭДТА – этилендиаминтетрауксусной кислоты динатриевая соль; ГЭДТА – 2-гидроксиэтилэтилендиаминтриуксусная кислота; ПАН – 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол; НТА – нитрилотриуксусная кислота; ДДКNa – диэтилдитиокарбаминат натрия; ГЭДКNa – бис-(2-гидроксиэтил)дитиокарбаминат натрия; ДМПК – 2,3-димеркаптопропионовая кислота; КМДК – бис-(карбоксиметил)дитиокарбаминат.

### Маскирование меди

Медь можно легко и надежно замаскировать с помощью KCN [3], о чем сообщалось уже давно, однако, к сожалению, одновременно с Cu будут маскироваться многие другие металлы, часто сопутствующие

меди. Если присутствуют Cd и Zn, то возможно применение альдегида для демаскирования. Если при титровании сопутствующего металла в качестве индикатора применяют эриохром черный Т, последний следует вносить только после того, как медь будет полностью замаскирована, так

как в противном случае вследствие окисления происходит разложение индикатора с образованием окрашенного в желтый цвет соединения, или же в растворе должен присутствовать восстановитель (например, аскорбиновая кислота), чтобы воспрепятствовать такому процессу.

К.Л. Ченг, а затем и М. Кароли рекомендуют тиосульфат как относительно селективное маскирующее средство для меди в слабокислом растворе, если необходимо проводить определение цинка. Однако следует избегать слишком большого избытка маскирующего вещества, так как одновременно может частично замаскироваться и цинк. Добавку маскирующего вещества трудно точно соизмерить, так как за процессом маскирования можно следить по обесцвечиванию синей окраски, характерной для ионов меди. Г.Г. Лысцова указывает, что медь можно замаскировать тиосульфатом также при титровании никеля. В. Кэрэш описывает маскирование меди путем добавления KI или KSCN и аскорбиновой кислоты при определении цинка или кобальта. При этом медь восстанавливается до  $\text{CuI}$  и выпадает в осадок в виде соответствующего труднорастворимого соединения [5].

Кроме того, возможно маскирование меди тиомочевинной в кислой среде при pH 5 [6, 7]. На разложение тиомочевинной сильное влияние оказывают pH среды и температура. Ионы, образующие прочные комплексы с тиомочевинной ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), реагируют с ней с высокой скоростью уже при сравнительно низких значениях pH. Метал-

лы, образующие слабые комплексы ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), осаждаются при значительном повышении концентрации ионов гидроксила в растворе.

Диэтилдитиокарбамат натрия образует с медью устойчивый в щелочных растворах комплекс и, таким образом, путем экстракции медь может быть легко отделена от других элементов, находящихся в растворе [8].

### Маскирование цинка

В качестве маскирующих агентов на цинк применимы тиоцианаты. Тиоцианат в водных и неводных растворах образует окрашенные комплексы со многими ионами металлов, что используется в фотометрических и экстракционно-фотометрических методах анализа. Однако при комплексонометрическом титровании тиоцианат калия применяют для селективного маскирования меди и ртути. При действии тиоцианата медь восстанавливается с образованием малорастворимого осадка тиоцианата меди, который не реагирует с ЭДТА. В качестве хорошего маскирующего вещества чаще всего рекомендуют применять цианид калия (или натрия). Цинк с цианид-ионами образует устойчивый комплекс, который при дальнейшем определении демаскируют действием формальдегида. Для маскирования цинка кроме цианид-ионов можно применять также унитиол [9].

### Маскирование алюминия

Установлено, что алюминий мешает определению других катионов. Во-первых,

потому, что он титруется одновременно с ними, а во-вторых, он может блокировать индикатор. Возможности маскирования алюминия изучали Р. Пршибл и сотрудники [10].

Триэтанолламин маскирует Al в щелочном растворе, препятствуя реакции ЭДТА, но не может помешать блокированию эриохрома черного Т при продолжительном стоянии раствора. Поэтому целесообразнее титрование проводить быстро и лучше всего в охлажденном до 15°C растворе. Впрочем, в сильнощелочной среде, например при титровании кальция, Al маскируется, переходя в алюминат, и не мешает, если применяют индикатор, который не блокируется.

Особенный интерес представляет маскирование Al фторид-ионами с образованием  $[AlF_6]^{3-}$ . Согласно последним исследованиям, можно отказаться от предписанного вначале кипячения раствора. Полного маскирования алюминия по отношению к ЭДТА можно достигнуть на холоду, если к раствору прибавлен пяти- или шестикратный избыток фторид-ионов. Маскирование фторид-ионами важно не только для предотвращения помех со стороны алюминия, но имеет особое значение и с точки зрения селективного определения этого металла.

В кипящем растворе фторид-ионы связывают алюминий, уже связанный с ЭДТА. Это открывает возможность сначала прибавлять к анализируемому раствору ЭДТА и избыток последнего оттитровывать обратно, причем происходит связывание в

комплекс всех катионов, способных к комплексообразованию. Потом вводят фторид-ионы и кипятят раствор, при этом освобождается связанный с алюминием реагент, который можно оттитровать [11].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1. Реактивы

В работе использовались 0,1 М растворы цинка, меди, алюминия; 0,5 М и 0,1 М растворы тиомочевины (ТМ) и аскорбиновой кислоты (АК); 10 %-ные растворы KI, ДДКNa и  $NH_4OH$ ; 0,025 М растворы ЭДТА и  $MgSO_4$ ; 1 М раствор  $NaF$ ; 0,1 М раствор тартрата калия-натрия; ацетатный и аммиачный буферные растворы с pH 4,4 и 9,5 соответственно; растворы уксусной кислоты (80 %-ные), аммиака (1:1), HCl (1:1); хлороформ фармакопейный, изопропиловый и этиловый спирты, ацетон. Индикаторы: эриохром черный Т (ЭХЧТ, хромоген черный), мурексид, ПАН (1-(2-пиридилазо)-2-нафтол), алюминон, фенолфталеин, крахмал. (Все реактивы квалификации не ниже «чда»)

### 2. Методики

#### проведения эксперимента

Эксперименты проводили по стандартным методикам определения элементов фотометрическим и титриметрическими методами с применением аналитических приемов усиления переходов окраски и различных способов маскирования.

Определение цинка с индикатором эриохромом черным Т. В коническую колбу бе-



рут аликвотную часть анализируемого раствора (2 мл), приливают 5 мл аммиачного буфера, дистиллированную воду 70–100 мл, добавляют индикатор эриохром черный Т и титруют раствором ЭДТА до синей окраски.

Определение цинка с индикатором ПАН.

Определение проводили в среде ацетатного буферного раствора при рН 4,4. Переход окраски из красной в желтую. Для усиления индикаторного перехода к анализируемому раствору добавляли 5 мл ацетона.

Определение цинка в присутствии ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . В делительную воронку вносят анализируемый раствор, избыток ЭДТА, 5 мл аммиачного буферного раствора, 2 мл 10 %-ного раствора ДДКNa в воде. Экстрагируют хлороформом комплекс меди с ДДКNa 2–3 раза (до слабо-желтой или бесцветной окраски органической фазы). Органический слой сливают, водную фазу фильтруют. Добавляют индикатор хромоген черный и титруют раствором  $\text{MgSO}_4$  до перехода из синей окраски в фиолетовую. По разности избытка ЭДТА и объема сульфата магния, пошедшего на обратное титрование, рассчитывают объем ЭДТА, связавшегося в комплекс с цинком, и далее находят содержание цинка.

Определение меди (II) с мурексидом. В коническую колбу вносят аликвоту, добавляют щепотку мурексида и титруют раствором ЭДТА до грязно-розового цвета, затем добавляют несколько капель 10 %-ного раствора аммиака до появления изумрудной или желтой окраски раствора и дотитровывают

раствором ЭДТА до перехода окраски в фиолетовую.

Йодометрическое определение меди. В коническую колбу отбирают аликвоту, прибавляют 10 %-ный раствор аммиака из бюретки по каплям до синей окраски, затем 80 %-ный раствор уксусной кислоты до исчезновения интенсивной синей окраски и 2–3 мл ее избытка. После чего вносят 10 мл 10 %-ного раствора KI и дают постоять 3 мин. в темноте. Титруют 0,05 М раствором тиосульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) до слабо-желтой (соломенно-желтой) окраски, прибавляют 1 мл крахмала и дотитровывают до исчезновения окраски.

Фотометрическое определение алюминия. Аликвотную часть (5 мл) помещают в стакан емкостью 100 мл, прибавляют 1 каплю фенолфталеина, нейтрализуют разбавленной хлороводородной кислотой (1:1) до исчезновения окраски и затем разбавленным раствором аммиака (1:1) до появления окраски. Прибавляют 10 капель уксусной кислоты (80 %-ной), 20 мл воды и 2 мл раствора алюминона (1 г/л). Раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют до метки водой и перемешивают. Оптическую плотность измеряют через 40–60 мин. на фотоколориметре ФЭК-М с синим светофильтром. Содержание алюминия определяют по стандартному раствору алюминия, проведенному через все стадии анализа.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

**1. Исследование взаимного влияния ионов**

Для исследования взаимного влияния ионов друг на друга были использованы

растворы цинка, меди и алюминия, находящиеся попарно в одном растворе в различных соотношениях в водных и неводных средах. На основании полученных данных (табл. 2) можно сделать выводы:

Таблица 2

**Определение компонентов при их совместном присутствии**

Раствор	Объем ЭДТА, мл	Индикатор
0,5 мл $ZnCl_2$ + 2 мл $Cu(NO_3)_2$	$V_1 = 9,87; V_2 = 9,85$ $V_3 = 9,87; V_{cp.} = 9,86$	Мурексид
0,3 мл $ZnCl_2$ + 2 мл $Cu(NO_3)_2$	$V_1 = 8,95; V_2 = 9,05$ $V_3 = 9,05; V_{cp.} = 9,02$	
0,1 мл $ZnCl_2$ + 2 мл $Cu(NO_3)_2$	$V_1 = 8,4; V_2 = 8,3$ $V_3 = 8,35; V_{cp.} = 8,35$	
0,5 мл $ZnCl_2$ + 2 мл $Cu(NO_3)_2$ в присутствии этилового спирта:воды (50:50)	$V_1 = 9,75; V_2 = 9,62$ $V_3 = 9,65; V_{cp.} = 9,67$	
0,5 мл $ZnCl_2$ + 2 мл $Cu(NO_3)_2$ в присутствии изопропилового спирта:воды (50:50)	$V_1 = 9,7; V_2 = 9,70$ $V_3 = 9,8; V_{cp.} = 9,73$	
0,5 мл $ZnCl_2$ + 2 мл $Cu(NO_3)_2$ в присутствии ацетона:воды (50:50)	$V_1 = 10,0; V_2 = 9,90$ $V_3 = 9,85; V_{cp.} = 9,92$	
0,5 мл $Cu(NO_3)_2$ + 2 мл $ZnCl_2$	Нет перехода окраски индикатора	Эриохром черный Т
0,5 мл $Cu(NO_3)_2$ + 2 мл $ZnCl_2$ в присутствии этилового спирта:воды (50:50)		
0,5 мл $Cu(NO_3)_2$ + 2 мл $ZnCl_2$ в присутствии изопропилового спирта:воды (50:50)		
0,5 мл $Cu(NO_3)_2$ + 2 мл $ZnCl_2$ в присутствии ацетона:воды (50:50)		
0,5 мл $Cu(NO_3)_2$ + 2 мл $ZnCl_2$	$V = 10,0$	ПАН

1) медь полностью мешает комплексометрическому определению цинка с эриохромом черным Т. При определении с ПАН были получены завышенные результаты вследствие совместного титрования цинка и меди;

2) алюминий титруется совместно с цинком;

3) при титровании меди с мурексидом в присутствии цинка были получены завышенные результаты определения;

4) неводные среды влияют на определение ионов незначительно.

Определение цинка с ПАН в присутствии меди проводили в водной среде, так как растворы, содержащие этанол, изопропиловый спирт и ацетон ускоряют связывание меди в комплекс с индикатором.

Следует отметить, что изопропиловый спирт и ацетон по-разному влияют на определение цинка с ПАН. Так, в растворах, содержащих ацетон, наблюдается более резкий переход окраски. В присутствии изопропилового спирта реакция образования комплекса ЭДТА с  $Zn^{2+}$  протекает медленнее, чем в водной среде, поэтому при титровании получают завышенные результаты.

## 2. Маскирование элементов

Из множества представленных в табл. 1 маскирующих агентов были выбраны тиомочевина, аскорбиновая кислота, тартрат К-Na, ДДКNa и KI.

Перед нами стояла задача выбрать наиболее селективный маскирующий агент

для каждого из компонентов при их совместном присутствии в растворе. Для этого к различным комбинациям растворов компонентов известной концентрации прибавляли маскирующие вещества и проводили определение одного из компонентов по вышеуказанным методикам.

### Комбинация ионов: определяемый – маскируемый = $Zn^{2+}$ – $Cu^{2+}$

I. Маскирующий агент (0,1–0,2 М водные растворы).

1) Тиомочевина (комплексометрическое титрование с ЭХЧТ)

Добавление ТМ к анализируемому раствору в присутствии аммиачного буферного раствора приводит к выпадению бурого осадка, а медь не маскируется.

2) К,Na-виннокислый (–"–")

Медь маскируется только в нейтральной или слабокислой среде.

3) Аскорбиновая кислота (–"–")

В аммиачной среде АК не маскирует ионы меди (II).

4) Йодид калия (–"–")

В аммиачном буфере с KI медь (II) не маскируется.

5) Йодид калия (комплексометрическое титрование с ПАН)

Завышенные результаты определения даже при значительном избытке KI.

6) Тиомочевина (–"–"). Результаты завышены.

Поскольку замаскировать медь при определении цинка с выбранными маскирующими веществами в заданных условиях не удалось, были опробованы их комбинации.

II. Маскирующий агент (смеси)

7) KI (0,2 M) + АК (0,1 M) (комплексометрическое титрование с ПАН, pH 4,4)

При значительном избытке йодида калия (20 мл) и 5 мл аскорбиновой кислоты получили удовлетворительные результаты определения, однако раствор оставался мутным даже после фильтрования, что значительно усложнило визуальную идентификацию конечной точки титрования.

8) Тиомочевина (0,1 M) + АК (0,1 M) (—"–")

$Cu^{2+}$  маскируется при совместном присутствии тиомочевины и аскорбиновой кислоты в соотношении 1:1, при 10-кратном избытке смеси.

9) Тиомочевина (0,5 M) + АК (0,1 M)

(—"–")

После приливания аскорбиновой кислоты раствор помутнел. Определить точку эквивалентности трудно, так как переход окраски не резкий.

10) Тиомочевина (0,5 M) + АК (0,1 M) (комплексометрическое титрование с ЭХЧТ)

После приливания буферного раствора выпал бурый осадок, который отделили фильтрованием. В конечной точке титрования произошел резкий переход с вишнево-фиолетовой окраски на синюю и затем мгновенно сменился на серую. Результат определения сильно занижен, очевидно, вследствие адсорбции  $Zn^{2+}$  на осадке.

**Комбинация ионов: определяемый–**

**маскируемый =  $Zn^{2+}$ –  $Al^{3+}$**

11) Фторид натрия (1 M) (комплексометрическое титрование с ЭХЧТ)

Определение цинка не составило затруднений, однако в точке эквивалентности раствор резко изменяет цвет сначала на синий, а потом на малиновый.

**Комбинация ионов: определяемый–  
маскируемый =  $Zn^{2+}$ –  $Cu^{2+}$ ,  $Al^{3+}$**

12) ДДКNa + NaF (1 M) (—"–")

Определение цинка не составило затруднений.

Следует отметить, что при маскировании меди (II) растворами йодида калия и аскорбиновой кислоты были применены органические реагенты ( $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ), которые усложнили определение. Данные органические реагенты растворяют индикатор, тем самым обесцвечивая анализируемый раствор. Визуально определить точку эквивалентности можно только при своевременном добавлении индикатора к титруемому анализируемому раствору.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о том, что комплексометрическое определение цинка в анализируемом объекте возможно в аммиачной среде при маскировании меди фторидом натрия и в слабокислом растворе (pH 4,4) при использовании смеси ТМ и АК. При этом  $Al^{3+}$  определению не мешает, а совместное присутствие с медью (II) предполагает удаление последней в хлороформ из анализируемого раствора с помощью ДДКNa по вышеописанной методике. Время экстракции составляет не более 3 мин.

**3. Анализ реального образца**

На основании предварительных исследований с растворами известной концен-

трации исследуемых компонентов выбраны следующие условия (методики) определения макросоставляющих реального объекта – медь-цинк-алюминиевого катализатора синтеза метанола:

- 1) медь (II) – иодометрическое титрование;
- 2) алюминий (III) – фотометрическое определение с алюминоном;
- 3) цинк (II) – комплексометрическое определение с эриохромом черным Т.

Согласно литературным сведениям [12], образец должен удовлетворять следующим требованиям по составу:

CuO — 50–70 %; ZnO — 20–30 %;  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 5–15 %.

#### Методика определения

Исследуемый образец измельчают путем растирания в яшмовой ступке в течение не менее 10–15 мин. Отбирают расчетное количество измельченной пробы и растворяют в смеси HCl:HNO<sub>3</sub> (3:1) при нагревании. Полученный раствор помещают в мерную колбу на 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Из раствора отбирают аликвотные части и проводят определение элементов по рекомендуемым методикам.

Результаты определения металлов в пересчете на оксиды приведены в табл. 3

Таблица 3  
Результаты определения элементов  
в медь-цинковом катализаторе

Определяемый компонент	Количество элемента, %
CuO	53
ZnO	6,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,8

Заниженные результаты цинка и алюминия при исследовании получили вследствие неполного растворения образца. Как показал спектральный анализ нерастворимого остатка, в нем присутствуют значительные остаточные количества цинка и алюминия. Вероятно, это связано с образованием нерастворимых тройных карбидов Al<sub>2</sub>ZnC. Поэтому при анализе реальных объектов необходимо проводить разложение образцов путем сплавления с соответствующими плавнями.

#### Библиографический список

1. Фозилов С. Ф., Мавлонов Б. А., Аннаев Х. Т. Создание селективного катализатора для синтеза метанола // Молодой ученый. 2015. № 12. С. 30–32.
2. Катализаторы для синтеза метанола при низком давлении URL <http://ehim.ru/?page=dynamic&section=49&article=525> (дата обращения: 01.04.2017).
3. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии. М.: Наука, 1990. 222 с.
4. Портал аналитической химии. Маскирование. Ч.1 URL: <http://www.chemical-analysis.ru/kompleksonometriia/maskirovanie-chast-1.html> (дата обращения: 02.04.2017).
5. Портал аналитической химии. Медь URL: <http://www.chemical-analysis.ru/analiz-na-elementy/med.html> (дата обращения: 02.04.2017).
6. Портал аналитической химии. Маскирование. Ч.2 URL: <http://www.chemical-analysis.ru/kom->

- pleksonometriia/maskirovanie-chast-2.html (дата обращения: 02.04.2017).
7. *Взаимодействие тиомочевины с солями металлов* URL: <http://media.ls.urfu.ru/403/1083/2223/2128/> (дата обращения: 02.04.2017).
  8. *Герентьев Р.А., Чеботарев В.К., Ильина Е.Г. и др. Аналитические возможности диэтилдитиокарбамата натрия в потенциометрическом титровании многокомпонентных смесей // Известия Алтайского государственного университета. 2012. Т. 3–1. С. 199–203.*
  9. *Портал аналитической химии. Цинк.* URL: <http://www.chemical-analysis.ru/analiz-na-elementy/tcink.html> (дата обращения: 02.04.2017).
  10. *Пришл П. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений.* М.: Мир, 1975. 533 с.
  11. *Портал аналитической химии. Алюминий.* URL: <http://www.chemical-analysis.ru/analiz-na-elementy/aliuminii.html> (дата обращения: 02.04.2017).
  12. *Крылов О.В. Гетерогенный катализ.* М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 679 с.
- References**
1. Fozilov S.F., Mavlonov B.A., Annaev Kh.T. Sozdanie selektivnogo katalizatora dlia sinteza metanola // Molodoi` ucheny`i. 2015. № 12. S. 30–32. Fozilov S.F., Mavlonov B.A., Annayev Kh.T. Creation of a selective catalyst for the synthesis of methanol // Young scientist. 2015. No 12. P. 30–32.
  2. Katalizatory` dlia sinteza metanola pri nizkom davlenii [E`lektronny`i` resurs]. – URL: <http://ehim.ru/?page=dynamic&section=49&article=525> (data obrashcheniia: 01.04.2017). Catalysts for the synthesis of methanol at low pressure [Electronic resource]. – URL: <http://ehim.ru/?page=dynamic&section=49&article=525> (reference date: 01.04.2017).
  3. Piatneytckii` I.V., Suhan V.V. Maskirovanie i demaskirovanie v analiticheskoi` himii. M.: Nauka, 1990. 222 s. Pyatnitsky I.V., Sukhan V.V. Masking and unmasking in analytical chemistry. Moscow: Nauka, 1990. 222 p.
  4. Portal analiticheskoi` himii. Maskirovanie. Chast` 1 [E`lektronny`i` resurs]. – URL: <http://www.chemical-analysis.ru/kompleksonometriia/maskirovanie-chast-1.html> (data obrashcheniia: 02.04.2017). Portal of Analytical Chemistry. Masking. Part 1 [Electronic resource]. – URL: <http://www.chemical-analysis.ru/kompleksonometriia/maskirovanie-chast-1.html> (reference date: 02.04.2017).
  5. Portal analiticheskoi` himii. Med` [E`lektronny`i` resurs]. – URL: <http://www.chemical-analysis.ru/analiz-na-elementy/med.html> (data obrashcheniia: 02.04.2017). Portal of Analytical Chemistry. Copper [Electronic resource]. – URL: <http://www.chemical-analysis.ru/analiz-na-elementy/med.html> (reference date: 02.04.2017).

6. Portal analiticheskoi`himii. Maskirovanie. Chast` 2 [E`lektronny`i` resurs]. – URL: <http://www.chemical-analysis.ru/kompleksonometriia/maskirovanie-chast-2.html> (data obrashcheniia: 02.04.2017). Portal of Analytical Chemistry. Masking. Part 2 [Electronic resource]. – URL: <http://www.chemical-analysis.ru/kompleksonometriia/maskirovanie-chast-2.html> (reference date: 02.04.2017).
7. Vzaimodei`stvie tiomocheviny` s soliami metallov [E`lektronny`i` resurs]. – URL: <http://media.ls.urfu.ru/403/1083/2223/2128/> (data obrashcheniia: 02.04.2017). Interaction of thiourea with metal salts [Electronic resource]. – URL: <http://media.ls.urfu.ru/403/1083/2223/2128/> (reference date: 02.04.2017).
8. Terent`ev R.A., Chebotarev V.K., Il`ina E.G. i dr. Analiticheskie vozmozhnosti die`tilditiokarbamata natriia v potencio-metricheskom titrovanii mnogokomponentny`kh smesei` // Izvestiia Altai`skogo gosudarstvennogo universiteta. 2012. T. 3–1. S. 199–203. Terentyev R.A., Chebotarev V.K., Ilina E.G. Analytical possibilities of sodium diethyldithiocarbamate in potentiometric titration of multicomponent mixtures // Izvestiya Altai State University. 2012. T. 3-1. Pp. 199–203.
9. Portal analiticheskoi`himii. Tcink. [E`lektronny`i` resurs]. – URL: <http://www.chemical-analysis.ru/analiz-na-elementy/tcink.html> (data obrashcheniia: 02.04.2017). Portal of Analytical Chemistry. Zinc. [Electronic resource]. – URL: <http://www.chemical-analysis.ru/analiz-na-elementy/tcink.html> (Reference date: 02.04.2017).
10. Prshibil R. Analiticheskie primeneniia e`tilendiamintetrauksusnoi` kisloty` i rodstvenny`kh soedinenii`. M.: Mir, 1975. 533 c. P`řibil R. Analytical applications of ethylenediaminetetraacetic acid and related compounds. M.: Mir, 1975. 533 p.
11. Portal analiticheskoi`himii. Aliumini` [E`lektronny`i` resurs]. – URL: <http://www.chemical-analysis.ru/analiz-na-elementy/aliuminii.html> (data obrashcheniia: 02.04.2017). Portal of Analytical Chemistry. Aluminum [Electronic resource]. – URL: <http://www.chemical-analysis.ru/analiz-na-elementy/aliuminii.html> (Reference date: 02.04.2017).
12. Kry`lov O.V. Geterogeny`i` kataliz. M.: IKTC «Akademkniga», 2004. 679 s. Krylov O.V. Heterogeneous catalysis. Moscow: Academic Library, 2004. 679 p.

**Об авторах**

Торопов Леонид Иванович,  
кандидат химических наук, доцент кафедры  
аналитической химии  
ФГБОУ ВПО «Пермский государственный  
национальный исследовательский универси-  
тет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.  
[toropov@psu.ru](mailto:toropov@psu.ru)

Мальшева Евгения Рамилевна  
студент  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

**About the authors**

Toropov Leonid Ivanovich,  
candidate of chemistry, associate professor of the  
Department of analytical chemistry  
614990, Perm State University. 15, Bukirev st.,  
Perm, Russia.

Malysheva Evgeniya Ramilevna  
student  
Perm State University  
614990, Bukireva st., 15, Perm, Russia

**Информация для цитирования**

*Мальшева Е.Р., Торопов Л.И.* Определение состава катализатора синтеза метанола титриметрическим методом // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т.7. Вып. 2. С.209–224. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-209-224.

Malysheva E.R., Toropov L.I. *Opredelenie sostava katalizatora sinteza metanola titrimetricheskim metodom* [Determination of the composition of methanol synthesis catalyst titrimetric method] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7, № 2. P. 209–224 (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-209-224.