

## ЛІТЕРАТУРА

1. Glaum R. Neue Untersuchungen an wasserfreien Phosphaten der Übergangsmetalle. Gießen / R. Glaum.: Justus – Liebig – Universität, 1999. – P. 217.
2. Щегров Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов / Л. Н. Щегров. – К.: Наукова думка, 1987. – 216 с.
3. Констант З. А. Фосфаты двухвалентных металлов / З. А. Констант, А. П. Диндуне. – Рига: Зинатне, 1987. – 371 с.
4. Averbuch-Pouchot M. T. Topics in phosphate chemistry / M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif. – World Scientific: 1996. – 404 p.
5. Arum S. Wogh Chemically bonded phosphate ceramics: Twenty-first Century Materials with Diiverse Applications / S. Arum. – Elsevier: 2004. – 304 p.
6. Патент на винахід № 77631 С2, України, С01В 25/26. Кристалічний гідратований аміачний дифосфат кобальту (II) та спосіб його одержання / В. А. Копілевич, І. Д. Жилик, Л. В. Войтенко (Україна); заявник і патентотримач Національний університет біоресурсів і природокористування. Заявл. 06.08.2004; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12.
7. Пятницкий И. В. Аналитическая химия кобальта. Сер. Аналитическая химия элементов / В. М. Пятницкий И. В. – М.: Наука, 1965. – 260 с.
8. ГОСТ 20851.1 – 75 (СТ СЭВ 2531 – 80, СТ СЭВ 2532 – 80, СТ СЭВ 3369 – 81), ГОСТ 20851.2 – 75 – ГОСТ 20851.4 – 75. Удобрения минеральные. Методы анализа. – Введ. 01.01.76. – М.: Изд – во стандартов, 1983. – 75 с.
9. Продан Е. А. Триполифосфаты и их применение / Е. А. Продан, Л. И. Продан, Н. Ф. Ермоленко. – Минск: Наука и техника, 1969. – 536 с.
10. Karpets M. V. The influence of Zr alloying on the structure and properties of Al<sub>3</sub>Ti / M. V. Karpets, Yu.V. Milman, O. M. Barabash [ et al.] // Intermetallics. – 2003. – Vol. 11. – P. 241–249.
11. Щехтман В.Ш., Диланян Р.А. Введение в рентгеновскую кристаллографию. – Черногорловка (Моск. Обл.): Изд-во ИПХ РАН, 2002. – 144 с.
12. Altomare A. A systematic procedure for the decomposition of a powder diffraction pattern. A systematic procedure for the decomposition of a powder diffraction pattern / A. Altomare, R. Caliandro, C. Cuocci[ et al.] // J. Appl. Crystallogr. – 2003. – V. 36, № 3. – P. 906–913.
13. [http://ftp.bam.de/Powder\\_Cell/pcw23.exe](http://ftp.bam.de/Powder_Cell/pcw23.exe)
14. Кохановский В. В. Исследование взаимодействия дифосфата калия с азотнокислым кобальтом в водном растворе / В. В. Кохановский, Е. А. Продан // Журн. неорг. химии. – 1988. – Т.33. – Вып. 3. – С. 761 – 765.
15. Атлас ИК спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты / Под. ред. В. В. Печковского. - М.: Наука, 1990. – 244 с.
16. The magnetic structure of cobalt diphosphate Co<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> / J. B. Forsyth, C. Wilkinson, S. Paster [et al.] // Ref. Journ. of Physics. – 1989. – №1. – P.169–178.

*Поступило до редакції 05.06.2014 р.*

**А. Г. Ахметшин, З. І. Янів**  
**Тернопільський національний педагогічний університет**  
**ім. Володимира Гнатюка**

УДК 543.257.1/2:543.3+ 65.012.2.001.5

## **ЧОТИРИФАКТОРНЕ ПЛАНУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ ПРИ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОМУ ВИЗНАЧЕННІ ФЕРУМУ(II) РОЗЧИНОМ КУПРУМ(II) СУЛЬФАТУ**

Раніше в роботі [1] було визначено параметри оптимізації, чинники впливу, центр плану для кожного чинника та величину кроків їх зміни при проведенні запланованого експерименту. В даній роботі проведено аналіз одержаних результатів і зроблена оцінка способів такого аналізу. З цією метою використовували порівняння кривих титрування зразків за зовнішнім виглядом, рівнянь регресії, коефіцієнти в яких були розраховані згідно [2], і графічних способів, що були використані нами в роботі [3]. Одна із задач, що була поставлена, передбачала теоретичне обґрунтування оптимальних умов даного визначення на базі результатів експерименту комбінацією розрахункових і графічних способів їх обробки.

Повний факторний експеримент здійснювали за даними таблиці роботи [1] на потенціометричній установці, схема якої представлена в цій самій роботі. Для приготування розчинів використовували реагенти марки х.ч. або ч.д.а. Використане обладнання: вольтметр універсальний В7 – 21 А; платиновий електрод (індикаторний); хлорсрібний електрод (електрод порівняння); йонometr

И-130; проточний насичений каломельний електрод; магнітна мішалка; дозатор медичний; градуйований ртутний термометр.

Було поставлено 16 дослідів, кожен з яких повторювався тричі. Усі одержані дані оброблені методом математичної статистики.

Під час проходження титрування відбувалися певні зміни із досліджуваними зразками (рис. 1 і 2). При максимальній концентрації бромідів, мінімальній температурі і при високих значеннях рН - розчин стає світло-жовто-зеленим у напівтитрованому розчині незалежно від кількості молібдату. При мінімальному показнику рН і максимальній Т розчин під кінець титрування стає світло-жовтим. При максимальних показниках всіх чинників розчин стає світло-зеленим після додавання  $Fe^{2+}$ , можливо внаслідок утворення сполук із молібдатом. Таке припущення підтверджується виглядом кривої титрування (рис. 2, крива 1).

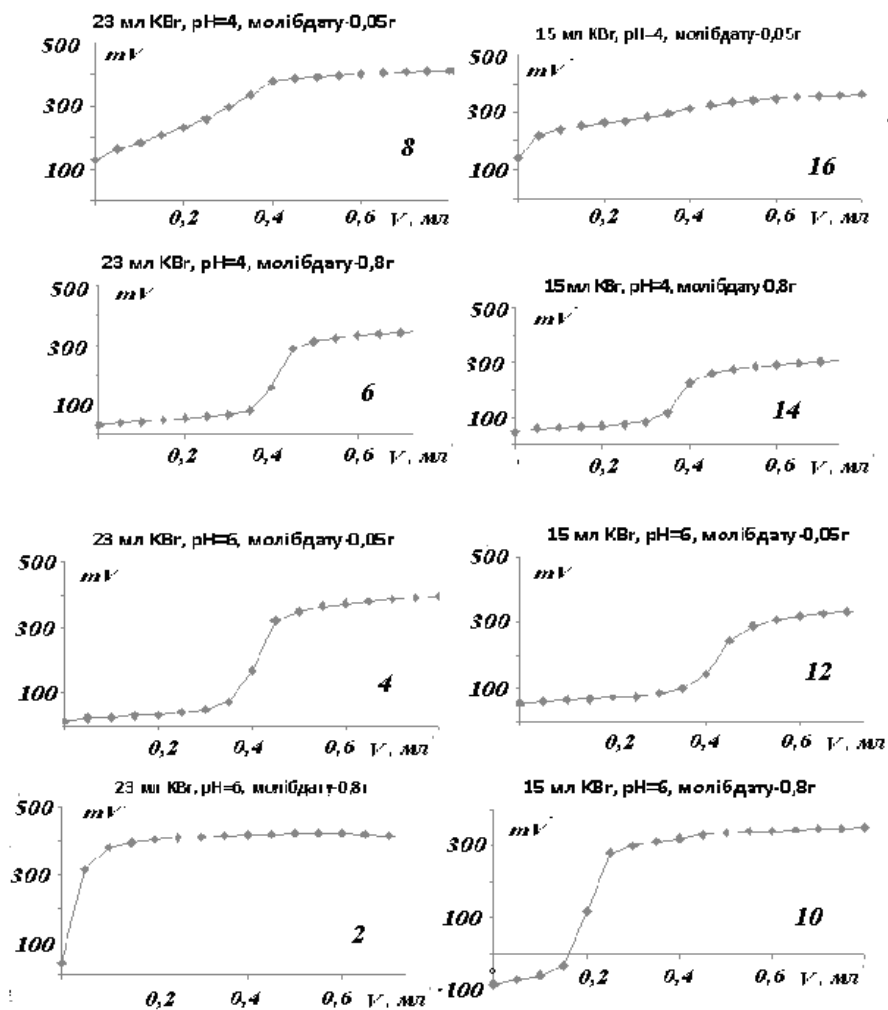


Рис. 1. Криві титрування при температурі 20 °С

Аналіз кривих титрування дозволяє зробити деякі висновки навіть без математичної обробки результатів. По-перше, при більшій концентрації бромідів, але при всіх інших рівних умовах (на рис. 1 і 2 ці криві розмішені зліва), верхня гілка кривих титрування знаходиться при значно більших потенціалах. Збільшення рівню молібдату призводить до зниження положення цієї гілки на шкалі потенціалів, але при цьому нижня гілка кривої титрування знижується значно сильніше, внаслідок чого стрибок титрування стає набагато виразнішим і момент кінця титрування визначається незрівнянно легше. Підвищення рН до верхнього рівня впливає подібно впливу молібдату, але положення верхньої гілки кривої титрування при цьому не змінюється, тобто зміна цього чинника не впливає на потенціал системи  $Cu^{2+}/Cu^{+}$ . Одночасно, нижня гілка кривої титрування значно сильніше знижується, ніж при дії молібдату. Це говорить про різний механізм впливу на процес взаємодії між  $Cu^{2+}$  і  $Fe^{2+}$  цих двох чинників.

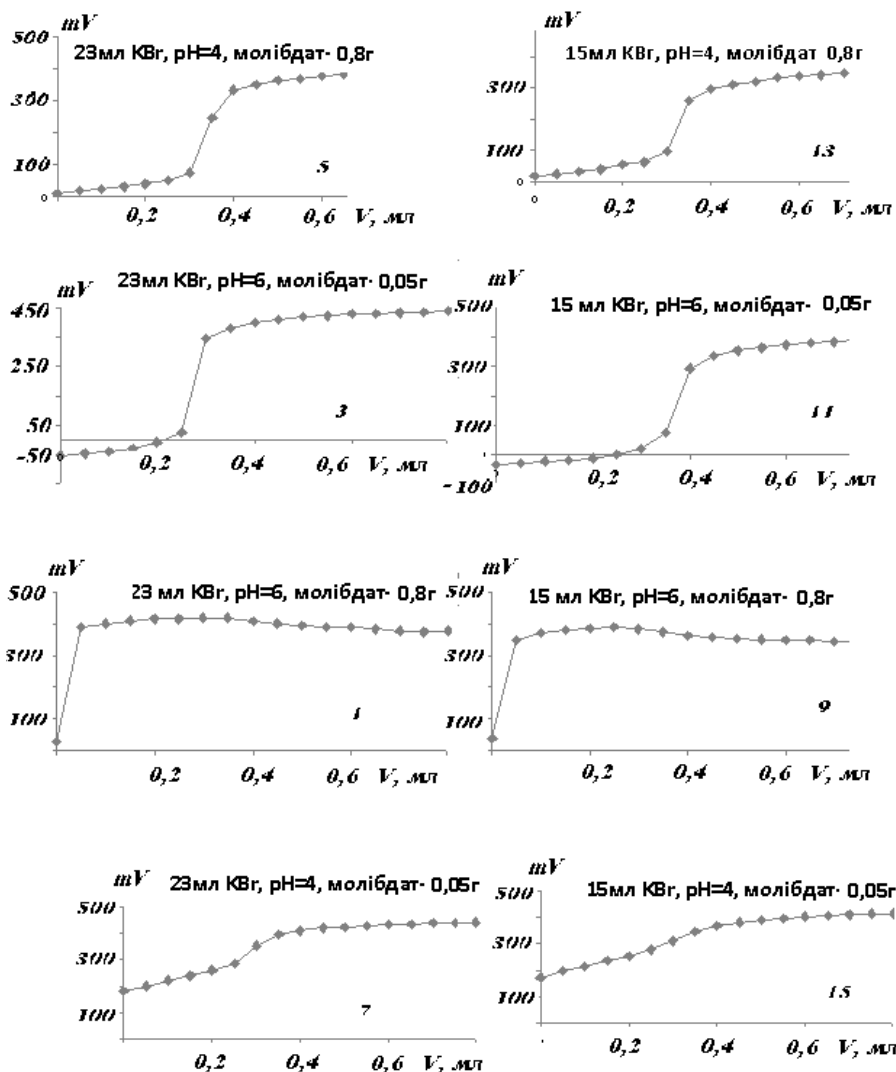


Рис. 2. Криві титрування при 60 °С

Безперечним є і вплив температури. Особливо він є помітним при порівнянні зразків 5 і 6, а також 13 і 14. Підвищення температури в цих випадках (зразки 5 і 13) сприяє зростанню потенціалу системи  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$  і зниженню потенціалу системи  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Це свідчить про те, що підвищення температури посилює гідроліз в системі  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  і сприяє зменшенню відношення концентрацій компонентів цієї системи в цьому самому співвідношенні. Одночасне зростання величини  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^{+}]$  з підвищенням температури сприяє утворенню бромocupратів.

Зростання pH і концентрації молибдату знижують потенціал системи  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , при цьому спостерігається не адитивність, а синергізм їх дії. Броміди і температура посилюють це явище. Можливо посилення відновної сили  $\text{Fe}^{2+}$  провокує перебіг паралельних окисно-відновних процесів за участю цих йонів, а також участь молибдатів та бромідів в утворенні гетерополікомплексів. Це є одна з найбільш ймовірних причин зміни забарвлення в системі при титруванні. Підвищення pH і кількості молибдату і особливо одночасна їх дія зменшує концентрацію кількість  $\text{Fe}^{2+}$  в розчині, про що свідчить зміщення точки кінця титрування. Комбінація цих чинників і температури на вищому рівні призводить до повного зникнення цих йонів з розчину (зразки 1, 2, 9; рис. 1 і 2).

За відомою методикою [2] були пораховані коефіцієнти в рівняннях регресії і визначена їх значимість. Недостовірні і невірні коефіцієнти виключені з рівнянь регресії, після чого вони мають такий вигляд:

$$Y(\text{tg } \alpha_2) = 3392.75 + 526.8x_1 + 1525.2x_2 + 795.12x_3 + 809.4x_4 + 317.1x_1x_2 - 40.5x_1x_3 + 29.5x_1x_4 - 266.6x_2x_3 + 522.12x_2x_4 - 170.5x_3x_4 + 24x_1x_2x_3 + 77x_1x_2x_4 - 224x_2x_3x_4 - 134.6x_1x_3x_4 - 82.87x_1x_2x_3x_4$$

$$Y(\Delta V_{\text{екв}}) = -0.11 - 0.02x_1 - 0.06x_2 - 0.067x_3 - 0.038x_4 - 0.015x_1x_2 + 0.005x_1x_4 - 0.083x_2x_3 - 0.009x_2x_4 - 0.013x_1x_2x_3 + 0.019x_1x_3x_4 + 0.019x_1x_2x_3x_4$$

В даному випадку залишено тільки два рівняння регресії. В рівняннях  $Y$  – це параметр оптимізації,  $x$  – величина чинників впливу в безрозмірній системі координат, індекси 1, 2, 3, 4 відповідно відносяться до бромідів, рН, молібдату і температури. Добутки чинників свідчать про наявність взаємодії між ними, величина коефіцієнтів про інтенсивність впливу, а знак - про його напрямок, а також про антагонізм або про синергізм взаємодії. Перше рівняння показує залежність похідної потенціалу від об'єму  $Y(tg \alpha_2)$  в момент стрибка титрування (чутливість визначення), а друге - відхилення точки визначення кінця титрування від теоретичного моменту еквівалентності  $Y(\Delta V_{екв})$  (точність визначення). Вплив чинників на  $Y(tg \alpha_2)$  за рівнянням регресії співпадає з попереднім аналізом кривих титрування. Але в даному випадку спостерігається антагонізм при сумісній дії рН і молібдату, синергізм при дії рН і температури та антагонізм при дії молібдату і температури.

Порівнюємо ці рівняння регресії і ті результати аналізу кривих титрування, що були зроблені вище. Як видно з рівняння регресії, що характеризує вплив чинників на відхилення точки кінця титрування від теоретичної точки еквівалентності, коефіцієнти, які відповідають впливу рН і молібдату мають однаковий знак і приблизно однакову величину. Коефіцієнт рівняння регресії, що оцінює взаємодію цих чинників має такий самий знак і навіть більшу величину. Тобто, при зростанні цих чинників від центру плану, концентрація йонів  $Fe^{2+}$  зменшується значно швидше ніж просте додавання дії цих двох чинників. Тут ми маємо справу з синергізмом. Цій ефект спостерігається і при зміні цих чинників в зворотному напрямку.

Наступні 2 рівняння регресії характеризують вплив чинників на потенціал системи  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  ( $Y(\varphi_1)$ ) і  $Cu^{2+}/Cu^+$  ( $Y(\varphi_2)$ ).

$$Y(\varphi_1) = 54.12 - 12.6x_1 - 87.25x_2 - 70.62x_3 - 16.5x_4 + 5.75x_1x_4 + 21.75x_2x_3 - 14.62x_2x_4 + 8.12x_2x_3x_4$$

Всі чинники при зростанні зменшують потенціал системи  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , внаслідок чого зростає відновна сила  $Fe^{2+}$ . Подібно до попереднього випадку міжчинникова взаємодія відбувається з таким самим ефектом

$$Y(\varphi_2) = 381.06 + 22.93x_1 + 6.43x_2 - 14.18x_3 + 17.81x_4 + 3.31x_1x_2 + 4.43x_1x_3 - 6.81x_1x_4 + 13.68x_2x_3 - 4.18x_1x_2x_4$$

Це узгоджується з висновками, що були зроблені при аналізі кривих титрування. Потенціал системи  $Cu^{2+}/Cu^+$  зростає при збільшенні концентрації бромідів, практично не змінюється при зміні рН, зменшується при зростанні кількості молібдату та значно зростає при збільшенні температури. В даному випадку маємо справу з сильною міжчинниковою взаємодією (рН і молібдат).

Способи графічного представлення результатів можуть бути різними. Один з найпростіших і найбільш відомих методів — це представлення величини параметра оптимізації в залежності від номера зразку, що досліджується. Але зразки відбирають таким чином, щоб згідно з їх положенням в матриці планування спочатку розміщували ті, що відповідають вищому рівню даного чинника, а потім переміщують його на нижчий рівень (порядок може бути зворотнім).

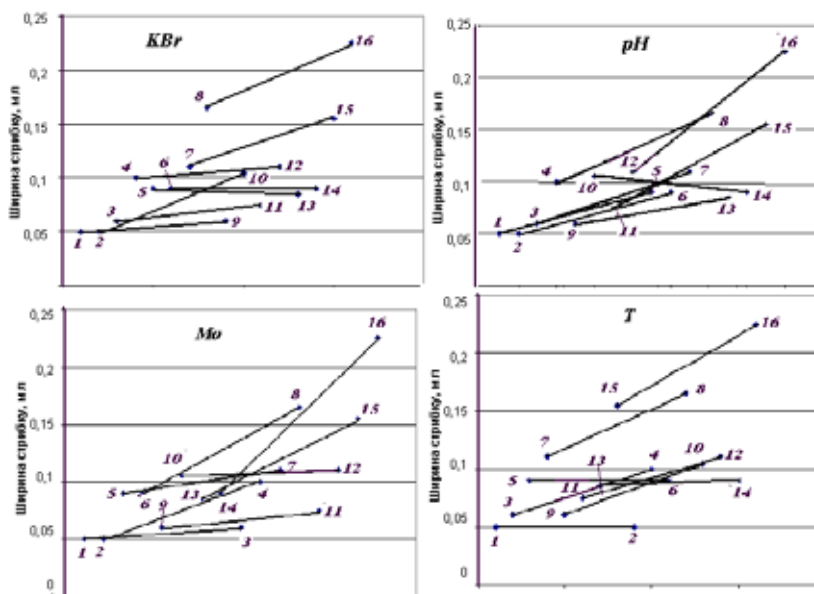


Рис. 3. Ширина стрибка титрування залежно від дії різних чинників

Після математичної обробки результатів, можна зробити певні висновки про вплив чинників на даний параметр при таких залежностях, де відрізки прямих з'єднують виміряні характеристики для зразків з однаковими значеннями всіх чинників, окрім того, що досліджується (рис. 3). В тому випадку, якщо ці відрізки паралельні вісі абсцис, даний чинник не впливає на параметр оптимізації. Чим більший нахил, тим більший вплив зміни даного чинника на даний параметр, а паралельність відрізків свідчить про відсутність взаємодії між чинниками.

На чотирьох фрагментах рис.3 позначені чинники, де досліджується їх вплив на ширину стрибка титрування. З фрагмента, де вивчається вплив бромідів спостерігаємо, що останні незначною мірою впливають на зміну ширини стрибка титрування. В той же час при деяких умовах величина розмірів області стрибка титрування із зміною концентрації бромідів змінюється помітно.

При з'єднанні точок, які відповідають однаковим значенням певного чинника, ми отримаємо геометричні фігури, просторове розміщення яких дозволяє робити висновок про вплив даного чинника на досліджуваний параметр, а подібність отриманих геометричних фігур або її відсутність — про наявність або відсутність міжчинникової взаємодії. Для ілюстрації цього способу графічної презентації матеріалів дослідження, була взята залежність чутливості визначення (аналітичного сигналу) від досліджених чинників (Рис.4) Багатокутники, що отримані послідовним з'єднанням точок з більшими значеннями даного чинника, мають світло-сірий фон, а з меншими – темно-сірий. Аналіз представлених даних показує, що останній тип багатокутників в усіх випадках, крім молібдату, знаходиться по значенням ординат нижче, ніж перший. Це свідчить про зростання чутливості із зростанням концентрації бромідів, рН і температури. Складніше вплив молібдату. Найбільш ефективно він проявляється при менших значеннях температури і рН розчину (міжчинникова взаємодія).

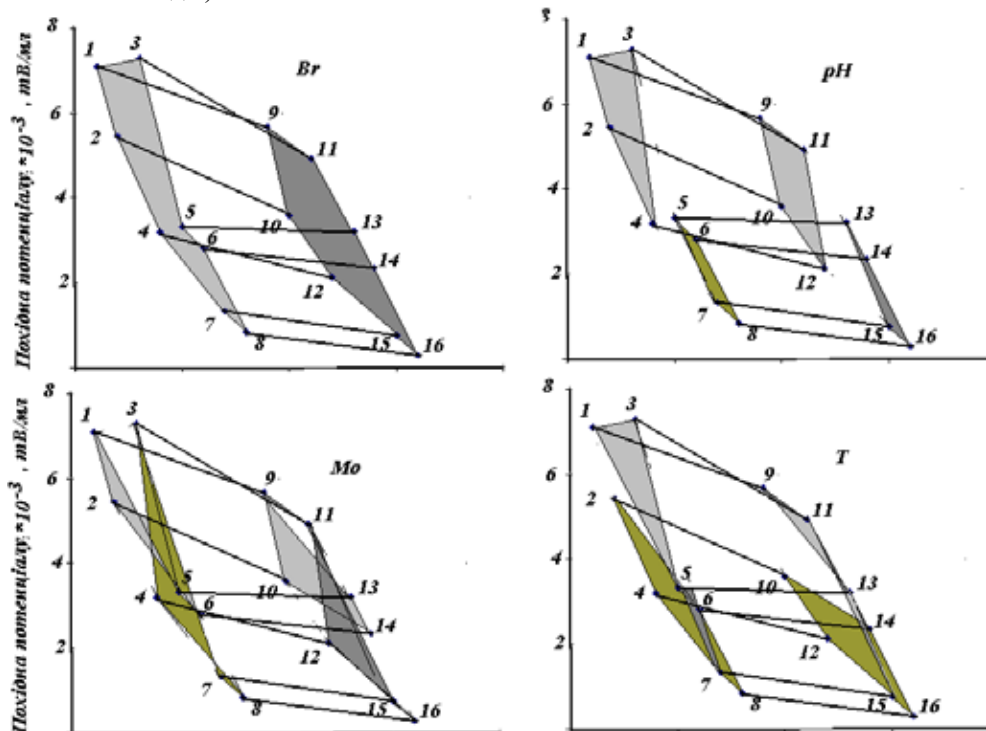


Рис. 4. Залежність інформативності від варіантів з'єднання експериментальних точок

Інший графічний спосіб представлення результатів полягає в їх розділенні за кратністю впливу чинників. Кратність впливу показує, скільки чинників і які чинники одночасно змінюються в порівнянні з вихідним зразком при вимірюванні даного параметру (рис 5). При цьому таке зображення результатів зручніше брати на двох рівнях значень одного з чинників, взятого за стандарт. На представленому рисунку за стандарт був взятий зразок з вищою концентрацією молібдату (верхня точка зліва на нульовій осі кратності впливу) і з його нижчою концентрацією (нижня точка зліва на нульовій осі кратності впливу). Решта чинників в цих зразках знаходяться на вищому рівні. Отже, концентрація молібдату в усіх зразках верхньої комбінації багатокутників відповідає її верхньому рівню, а в нижній – нижчому. Тому аналіз впливу чинників варто проводити для кожної комбінації багатокутників окремо.

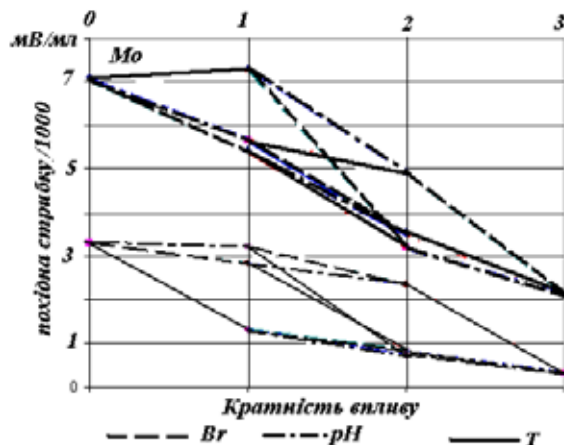


Рис. 5. Залежність аналітичного сигналу від зміни чинників при різній кратності їх впливу на двох рівнях чинника-стандарта (Mo)

При менших концентраціях молибдату чітко виражений вплив температури, який не залежить від зміни рН і концентрації бромідів. Це підтверджується паралельністю відрізків, які демонструють вплив температури, та їх досить сильним нахилом. Одночасно, на даному рівні концентрації молибдату, броміди і водневий показник практично не впливають на чутливість визначення. Відрізки, які показують вплив цих чинників на даний параметр, фактично горизонтальні.

При більших концентраціях молибдату вплив бромідів і рН стає більш помітним, а вплив температури зменшується при зростанні величин цих чинників. При максимальних значеннях рН розчину і концентрацій бромідів і молибдату температура на чутливість не впливає.

Графічні способи презентації матеріалів в даній роботі подані тільки частково, внаслідок дуже великої їх кількості.

Результати роботи були використані для пошуку оптимальних умов для даного аналітичного визначення.

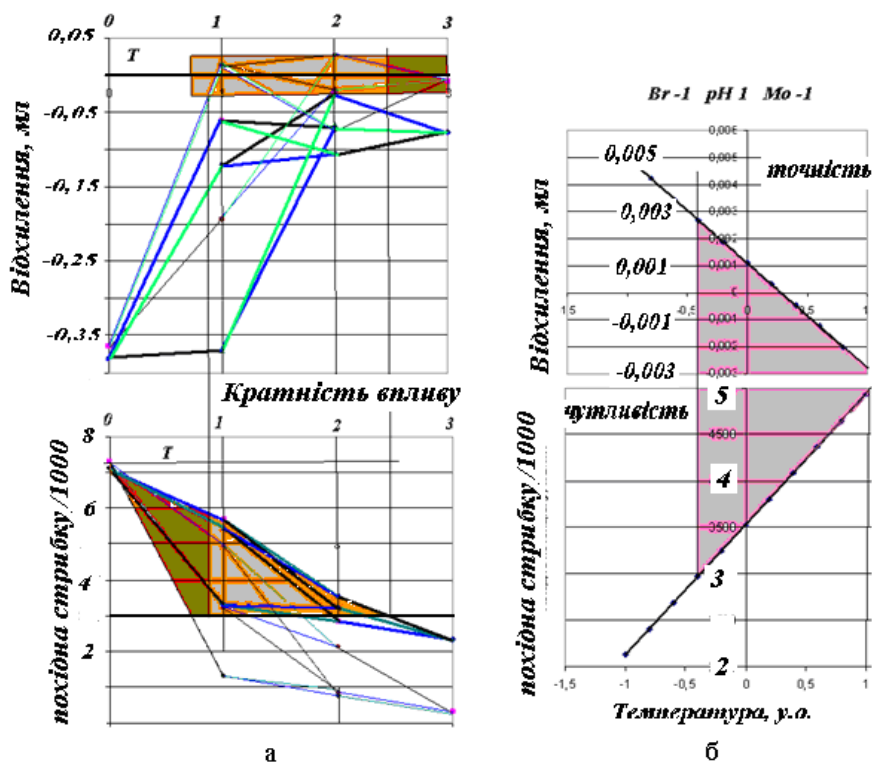


Рис. 6. Вибір оптимальних умов потенціометричного визначення, використовуючи графічний метод (а) та графічно-розрахунковий метод (б)

Для аналітичного визначення найбільш суттєвими характеристиками є точність і чутливість. Порівняння впливу різних факторів саме на зміну цих параметрів дозволяє визначити ті зразки (ті умови), при титруванні яких спостерігається найбільша точність і чутливість даного визначення. На рисунку ба. співставленні результати вивчення залежності чутливості і точності даного визначення останнім розглянутим тут способом на дворівневому температурному чиннику. На рисунках сірим фоном виділені області, що відповідають вибраній точності (відхилення від теоретичного значення менше 5%) і вибраній чутливості (похідна стрибку титрування більше, ніж 3000 мВ/мл). В свою чергу ці області на кожному рисунку поділяються на світло-сіру і темно-сіру частину. Темно-сіра частина на графіку точності відкидається, тому що комбінації безрозмірних величин чинників, які попадають в дану область характеризуються невеликою чутливістю, і на графіку чутливості – невеликою точністю.

На рис.6б представлений пошук оптимальних температур при таких самих обмеженнях по відношенню до точності і чутливості визначення і при сталих значеннях інших чинників. Величини цих чинників дані в верхній частині рисунка в безрозмірній системі координат. Розрахунки значень чутливості і точності зроблені за відповідними рівняннями регресій. Області залежностей забарвлені сірим кольором дають можливість вибрати оптимальні безрозмірні величини температур.

### РЕЗЮМЕ

Використано чотирифакторне планування експерименту при потенціометричному визначенні  $Fe^{2+}$  за допомогою  $Cu^{2+}$  на фоні KBr. Встановлено можливості даного методу при аналітичному і графічному варіантах обробки результатів.

### РЕЗЮМЕ

Использовано четырёхфакторное планирование эксперимента при потенциометрическом определении  $Fe^{2+}$  с помощью  $Cu^{2+}$  на фоне KBr. Установлены возможности данного метода при аналитическом и графическом вариантах обработки результатов.

### SUMMARY

Four factorial planning of experiment of potentiometric determination of  $Fe^{2+}$  with  $Cu^{2+}$  on the background of KBr was used. The possibilities of this method with analytical and graphical treatment of results of experiment were studied.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Ахметшин А.Г. Електрометричне дослідження впливу різних чинників на рівновагу в системі ферум(II) – бромкупрати / А. Г. Ахметшин, З. І. Янів, Я. В. Панасюк // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету. Серія: Хімія. – 2012. – №19. – С. 40-49.
2. Ахназарова О. Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / О. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М.: Высшая школа, 1978. – 329 с.
3. Ахметшин А. Г. Аналіз способів презентації експериментальних даних в йоноселективній потенціометрії при чотирьохчинниковому плануванні в системі з чотирьох електродів / А. Г. Ахметшин // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету. Серія: Хімія. – 2011. – №18.- С. 43–50.

*Поступило до редакції 04.07.2014 р.*