

УДК 546.23+547.496.3

Յ. Տ. ՅԱԽԱՐՅԱՆ, Գ. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Գ. Ն. ՏՊՈՇՆԻԿՈՎԱ, Ա. Գ. ԽԱՇԱՏՐՅԱՆ

## АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕЛЛУРА (IV) N,N-ДИФЕНИЛ- И N,N'-ДИФЕНИЛТИОМОЧЕВИНАМИ

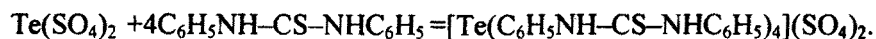
Исследовано электрохимическое поведение N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевин, а также теллура (IV) в сернокислой и солянокислой средах. Показано, что амперометрическое титрование теллура (IV) возможно проводить как по току окисления реагентов, так и по току восстановления теллура (IV). Выявлены оптимальные условия амперометрического титрования – кислотность, концентрации реагентов и теллура (IV). Проведена математическая обработка экспериментальных результатов. Метод применен для определения теллура в теллурсодержащей руде.

Серосодержащие реагенты, в том числе и тиомочевина широко применяются при титровании теллура амперометрическим методом [1]. Изучена реакция определения селена и теллура фенилтиомочевинной. Предложена методика определения последних спектрофотометрическим и амперометрическим методами [2].

**Экспериментальная часть.** Работа посвящена изучению взаимодействия теллура (IV) с производными тиомочевин – N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевинами амперометрическим методом.

Приготовление стандартного раствора теллура (IV) и условия амперометрического титрования описаны в [1]. Рабочие растворы N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевин готовили растворением точных навесок перекристаллизованных препаратов в смеси ацетон–этанол (1:2).

Изучение зависимости диффузионного тока от концентрации теллура (IV) и реагентов показало, что на платиновом электроде теллур (IV) восстанавливается, а реагенты окисляются. Амперометрическое титрование может быть проведено при значениях потенциала  $E=0B$  и  $E=+1,2B$  (кривые соответственно \\_ и \\_ / видов). В обоих случаях перегиб на кривых титрования соответствует мольному соотношению реагирующих компонентов 1:4, что совпадает с данными, полученными при титровании теллура (IV) тиомочевинной и фенилтиомочевинной:



Вышеуказанное соотношение не меняется при титровании в среде 5–13M для N,N-дифенилтиомочевины и 5–18M для N,N'-дифенилтиомочевины серной кислоты. На солянокислых фонах интервалы оптимальной кислотности составляют соответственно 4–9M для N,N-дифенилтиомочевины и 3–7M для N,N'-дифенилтиомочевины, причем в солянокислой среде данные амперометрического титрования менее воспроизводимы. Это может быть объяснено как конкурирующим влиянием образования хлоридного комплекса теллура, так и достаточно большой величиной диффузионного тока окисления хлорид-ионов в анодной области. Концентрационные интервалы подчиняемости основному закону амперометрии на разных фонах при различных потенциалах представлены в таблице.

*Подчиняемость концентраций теллура (IV) основному закону амперометрии*

Реагент	9M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		7M HCl	
	C <sub>Te</sub> (0B), M	C <sub>Te</sub> (+1,2B), M	C <sub>Te</sub> (0B), M	C <sub>Te</sub> (+1,2B), M
N,N-дифенилтиомочевина	2 · 10 <sup>-3</sup> –4 · 10 <sup>-5</sup>	1,2 · 10 <sup>-2</sup> –4 · 10 <sup>-5</sup>	2 · 10 <sup>-3</sup> –4 · 10 <sup>-5</sup>	2 · 10 <sup>-3</sup> –4 · 10 <sup>-5</sup>
N,N'-дифенилтиомочевина	8 · 10 <sup>-4</sup> –8 · 10 <sup>-5</sup>	4 · 10 <sup>-3</sup> –2 · 10 <sup>-4</sup>	2 · 10 <sup>-3</sup> –4 · 10 <sup>-5</sup>	4 · 10 <sup>-3</sup> –2,5 · 10 <sup>-5</sup>

Полученные экспериментальные данные были подвергнуты математической обработке. Погрешность определения находится в допустимых пределах (не превышает 2,6%).

Известно, что теллур в природе встречается в основном вместе с сульфидами различных металлов. Мешающее действие соответствующих элементов может проявляться различным образом:

1. Ионы элементов могут вступать с используемыми реагентами в химическое взаимодействие (золото, селен, ртуть).
2. Ионы элементов могут восстанавливаться (Zn<sup>2+</sup>, Tl<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>) или окисляться (Fe<sup>2+</sup>) на индикаторных электродах.
3. Ионы элементов могут влиять на величину коэффициента диффузии, а следовательно, и на величину диффузионного тока.

Исходя из вышесказанного, с целью уменьшения мешающего влияния сопутствующих элементов проводили не кислотное разложение теллурсодержащей руды, а сплавление со щелочью в присутствии окислителей [3, 4]. В этом случае ионы сопутствующих элементов осаждаются в виде гидроксидов и остаются в твердой фазе.

**Ход анализа.** Навеску теллурсодержащей руды массой 1,5g сплавляют в муфельной печи с шестикратным количеством соды и 0,5g нитрата натрия. Охлажденный плав выщелачивают дистиллированной водой и фильтруют. Фильтрат подкисляют соляной кислотой и нагревают на водяной бане при температуре ниже 100°C до полного удаления

хлорид-ионов и восстановления теллура (VI) до теллура (IV). Раствор упаривают до влажных солей, доводят объем до 50мл добавлением 9,0M серной кислоты. Аликвотный объем 25мл титруют раствором N,N-дифенилтиомочевины или N,N'-дифенилтиомочевины при потенциале +1,2В, так как при нулевом потенциале наблюдается восстановление теллура (IV) на электроде.

При анализе стандартной руды (№ 287 по Государственному реестру НИИ стандартных образцов Российской Федерации) с содержанием теллура 100г/т найдено 106,67г/т, что свидетельствует о достаточной правильности результатов анализа с учетом ошибки определения.

Исходя из вышеизложенного, можно предложить N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевины в качестве аналитических реагентов для амперометрического определения теллура (IV).

ЕГУ, ИГ НАН РА

Поступило 13.05.2003

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Захарян Ш.С., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. – Ученые записки ЕГУ, 2001, № 3, с. 78.
2. Захарян Ш.С., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. – Там же, 2003, № 3, с. 86–92.
3. Анализ минерального сырья. Под ред. Ю.Н. Клинович. Л.: Изд-во «Химия», 1956, с. 77.
4. Гиллебрандт В.Ф., Лендель Г.Э. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Научно-техническое изд-во, 1957, с. 350.

Շ. Ս. ԶԱԶԱՐՅԱՆ, Հ. Հ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ, Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

ԹԵԼՈՒՐ (IV)-Ի ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ  
N,N-ԴԻՖԵՆԻԼ- ԵՎ N,N'-ԴԻՖԵՆԻԼԹԻՈՄԻՉԱՆՅՈՒԹԵՐՈՎ

#### Ամփոփում

Ուսումնասիրվել է N,N-դիֆենիլ- և N,N'-դիֆենիլթիոմիզանյութերի, ինչպես նաև թելուր (IV)-ի էլեկտրաքիմիական վարքը ծծմբական և աղաթթվային միջավայրերում: Ամպերաչափական տիտրումը հնարավոր է իրականացնել ըստ ռեագենտների օքսիդացման հոսանքի, ինչպես նաև թելուր (IV)-ի վերականգնման հոսանքի:

Պարզվել են ամպերաչափական տիտրման օպտիմալ պայմանները՝ թթվությունը, ռեագենտների կոնցենտրացիան, թելուր (IV)-ի որոշվող կոնցենտրացիաների տիրույթը:

Կատարվել է ստացված տվյալների մաթեմատիկական մշակում:

Եղանակը կիրառվել է թելուրպարունակող հանքում թելուրի որոշման համար:

Sh. S. ZAQARYAN, G. G. DARBINYAN, G. N. SHAPOSHNIKOVA, H. G. KHACHATRYAN

AMPEROMETRIC DETERMINATION OF TELLURIUM (IV)  
BY N,N-DIPHENYL- AND N,N'-DIPHENYLTHIOUREAS

Summary

Electrochemical behavior of N,N-diphenyl- and N,N'-diphenylthioureas, as well as Te (IV) has been studied in sulphuric and hydrochloric acids media. It has been shown that amperometric titration can be carried out both by the reagents oxidation and Te (IV) restoration current.

Optimal conditions for amperometric titration: acidity, concentrations of reagents, range of Te (IV) determined concentrations have been revealed.

Mathematical treatment of experimental data has been done.

The method has been applied for tellurium determination in the Te-containing ore.