

УДК 543.257 + 546.59

Г. Г. ДАРБИНЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА, А. Г. ХАЧАТРЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕРКУРО-ИОНА С ТИОМОЧЕВИНОЙ

Взаимодействие меркуро-иона с тиомочевинной изучено методами потенциометрического и амперометрического титрования. Определено мольное соотношение реагирующих компонентов (1:2). Выявлены оптимальные концентрации серной и азотной кислот (0,1–2 М и 0,1–6 М соответственно). Сочетание двух методов – потенциометрического и амперометрического, создает возможность определения меркуро-иона в широком диапазоне концентраций ($5 \cdot 10^{-5}$ – $7 \cdot 10^{-2}$ М).

Введение. Для определения ртути в последние годы предложены в основном электрохимические методы анализа. Методом вольтамперометрии с использованием графитсодержащих сенсоров [1] изучено поведение ртути и некоторых тяжелых металлов при их совместном присутствии. Относительная погрешность определения составляла 10–15%.

В [2] предложен метод предварительного концентрирования ртути в виде $[\text{HgI}_4]^{2-}$ в колонке с адсорбентом, содержащим метилтриоктиламмоний нафталин, с последующим определением методом анодной инверсионной дифференциальной импульсной вольтамперометрии. Определяемые пределы содержания ртути 1,2–8,7 нг/мл.

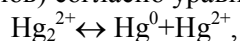
В [3] описано определение ртути и некоторых тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии. Диапазон определяемых концентраций ртути в почве $4 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-6}$ масс. %.

Кулонометрический потенциостатический метод анализа предложен в [4] для прецизионного определения ртути в высокотемпературных сверхпроводниковых сплавах. Методика опробована на модельных растворах, погрешность определения не превышает 2,0%.

Для определения ртути методом амперометрического титрования предложены в основном серосодержащие соединения (тиокарбамид, тиооксин и его производные, тиоацетамид, тиосемикарбазид, ксантогенат и др.) [5].

Упомянутые выше методы относятся к определению меркуро-иона (Hg^{2+}). Между тем, меркуро-ион (Hg_2^{2+}) обладает рядом ценных аналитических свойств и применяется как в реакциях осадкообразования при опреде-

лении хлоридов, так и в реакциях окисления-восстановления, основанных на свойствах ртути-иона распадаться в присутствии комплексообразователей (CN^- , CNS^- , J^- , Br^- , Cl^- -ионов) согласно уравнению



вследствие чего металлическая ртуть восстанавливает ряд окислителей (MnO_4^- , Ce^{4+} , Au^{3+} и др.). Метод, в отличие от «меркурометрического», был назван В.М. Тараян «меркуроредуктометрическим» [6]. Многочисленными опытами было установлено, что растворы меркуросолей обладают исключительной стойкостью. Их титр не меняется в течение шести месяцев. Что касается самих солей ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$), то их нельзя получить достаточно чистыми, титр необходимо устанавливать. Предложено несколько методов установки титра, например, титрование хлоридом натрия. Метод является субъективным, присутствует индикаторная ошибка.

Предложен гравиметрический метод определения титра растворов меркуросолей в виде каломели Hg_2Cl_2 . При применении этого метода необходимо тщательно следить за изменением массы осадка, что увеличивает продолжительность анализа и приводит к ошибкам.

В основном для определения меркуросолей применяют титриметрический метод, основанный на окислении меркуронитрата избытком перманганата. Образующийся меркуринитрат затем оттитровывают раствором роданида аммония. Описанный метод довольно кропотлив, так как требует для установки титра роданида переогнанную металлическую ртуть. Визуальный вариант установки титра раствора меркуронитрата заключается в следующем. К раствору бихромата калия в кислой среде прибавляют иодид калия, под конец добавляют избыток роданида калия и выделившийся иод оттитровывают меркуронитратом. Метод трудоемок, является косвенным и субъективным [6].

Как следует из вышеизложенного, предлагаемые для определения ртути-иона методы не лишены недостатков. Следовательно, необходима разработка новых, объективных и высокоточных методов определения меркуросолей как при высоких, так и при низких содержаниях, чему и посвящена настоящая работа. Литературные данные о взаимодействии ртути-иона с тиомочевинной нам не известны.

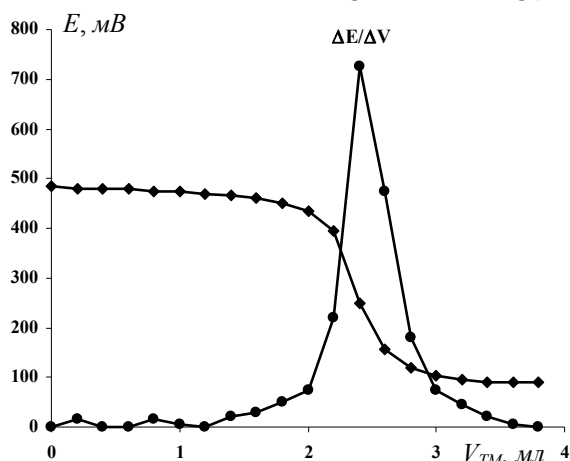
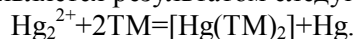
Методика исследований и результаты. В качестве реагента избран тиокарбамид (тиомочевина, ТМ). К достоинствам этого реагента можно отнести возможность приготовления рабочих растворов по точной навеске перекристаллизованного препарата, высокую химическую и электрохимическую активность, а также образование прочных тиомочевинных комплексов с ртути-ионом: $[\text{Hg}(\text{TM})_2]^{2+}$ ($K=1,2 \cdot 10^{-22}$), $[\text{Hg}(\text{TM})_3]^{2+}$ ($K=2,4 \cdot 10^{-25}$) и $[\text{Hg}(\text{TM})_4]^{2+}$ ($K=1,1 \cdot 10^{-28}$). Исходя из этого, можно было предположить, что тиомочевина будет обладать «разлагающим» действием по отношению к ртути-иону, и это может быть положено в основу его определения.

Раствор меркуронитрата готовили и определяли его титр согласно методике из [6]. Рабочий раствор тиомочевины готовили растворением в дистиллированной воде точной навески перекристаллизованного реагента. Потенциометрическое титрование проводили на рН-метре-милливольтметре рН-121. Индикаторный электрод платиновый ($S=1 \text{ см}^2$). Электрод сравнения хлорсеребряный.

Амперометрическое титрование проводили на собранной амперометрической установке. Индикаторный электрод платиновый ($l=4$ мм), электрод сравнения меркуриодидный ($E=0,023$ В).

Потенциометрическое титрование проводили при различных концентрациях серной кислоты (0,1–2 М) (см. рисунок).

При добавлении ТМ к раствору меркуронитрата наблюдается выпадение черного осадка, что является результатом следующей реакции:



Потенциометрическое титрование меркуро-иона тиомочевинной: 2,0 мл $7,09 \cdot 10^{-2}$ М Hg_2^{2+} , $[\text{TM}] = 0,1$ М; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1$ М.

серной кислоты.

Титрование тиомочевинной меркуронитрата различных концентраций проводили при кислотности 0,2 М. Результаты потенциометрического титрования свидетельствуют о возможности определения следующих концентраций меркуро-иона: $2,8 \cdot 10^{-4}$ – $7,0 \cdot 10^{-2}$ М (0,11–28,0 мг/мл) в присутствии серной кислоты и $2,8 \cdot 10^{-4}$ – $3,5 \cdot 10^{-2}$ М (0,11–14,0 мг/мл) в присутствии азотной кислоты.

Изучение электрохимических свойств меркуросоли показало, что меркуро-ион способен как восстанавливаться на электроде за счет меркури-иона, так и окисляться (анодное растворение металлической ртути). Тиомочевина начинает окисляться при +0,7 В. Таким образом, амперометрическое титрование возможно проводить как при $E = +(0-0,4)$ В по току восстановления меркури-иона, так и при $E = +1,2$ В по току окисления реагента. Кривые амперометрического титрования, полученные в первом и втором случаях, будут иметь соответственно $_$ и $_$ -образный вид. Перегиб на кривых титрования также соответствует мольному соотношению $\text{Hg}_2^{2+}:\text{TM}=1:2$.

Подчиняемость основному закону амперометрии соблюдается при титровании растворов меркуронитрата с концентрацией $5,0 \cdot 10^{-5}$ – $5,0 \cdot 10^{-3}$ М (0,002–2,0 мг/мл), а сочетание двух методов – потенциометрического и амперометрического – создает возможность определения меркуро-иона в широком диапазоне концентраций $5 \cdot 10^{-5}$ – $7,2 \cdot 10^{-2}$ М (0,02–28,88 мг/мл). Экспери-

Как видно из рисунка, скачок потенциала наблюдается при мольном соотношении реагирующих компонентов $\text{Hg}_2^{2+}:\text{TM}=1:2$, что соответствует приведенной выше реакции.

При повышении концентрации серной кислоты выше 2 М наблюдается выпадение белого осадка HgSO_4 и титрование становится невозможным. Скачок потенциала отмечается также и при титровании в присутствии 0,1–6 М азотной кислоты, что превышает оптимальную концентрацию

ментальные данные подвергнуты математической обработке, коэффициент вариации не превышает 4,62% при степени надежности $P=0,95$.

Таким образом, тиомочевину можно предложить в качестве нового реагента для определения макро- и микроконцентраций ртути-иона.

Кафедра аналитической химии

Поступило 28.06.2007

ЛИТЕРАТУРА

1. Курбатов Д.И., Булдакова Л.Ю., Пичугина А.С. – Зав. лаб., 2004, т. 70, № 2, с. 8.
2. Pourezza N., Behrouz M. – Anal. Chim. Acta, 2003, v. 23, № 1, p. 23. РЖХ 04.03–19Г.164.
3. Стожко Н.Ю., Колядина Л.И., Брайнина Х.З. – Зав. лаб., 2003, т. 69, № 7, с. 10.
4. Денисова А.Е., Кабанова О.Л. – Зав. лаб., 2000, т. 66, № 11, с. 15.
5. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. М.: Химия, 1979, с. 233.
6. Тараян В.М. Меркуроредуктометрия. Ер.: Из-во ЕГУ, 1980.

Հ. Հ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ, Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

ԹԻՈՍԻՉԱՆՅՈՒԹԻ ՀԵՏ ՄԵՐԿՈՒՐՈ-ԻՈՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Թիոմիզանյութի հետ մերկուրո-իոնի փոխազդեցությունը ուսումնասիրվել է պոտենցիոմետրական և ամպերաչափական տիտրման եղանակներով: Որոշվել է փոխազդող բաղադրիչների մոլային հարաբերությունը (1:2): Պարզվել են ծծմբական և ազոտական թթուների օպտիմալ կոնցենտրացիաները՝ 0,1–2 M և 0,1–6 M համապատասխանաբար: Երկու եղանակների պոտենցիոմետրական և ամպերաչափական, համադրումը հնարավորություն է ստեղծում մերկուրո-իոնի որոշման համար կոնցենտրացիաների լայն տիրույթում ($5 \cdot 10^{-5}$ – $7 \cdot 10^{-2}$ M):

H. H. DARBINYAN, G. N. SHAPOSHNIKOVA, H. G. KHACHATRYAN

INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF MERCURO-ION WITH THIOUREA

Summary

The interaction of mercurio-ion with thiourea has been studied by means of potentiometric and amperometric titration methods. The molar ratio (1:2) of the reacting components has been determined. The optimal concentrations of the sulfuric and nitric acids have been revealed: correspondingly 0,1–2 M and 0,1–6 M. The combination of the two methods – potentiometric and amperometric, creates a possibility to determine mercurio-ion within wide range of concentrations ($5 \cdot 10^{-5}$ – $7 \cdot 10^{-2}$ M).