

Химия

УДК 546.98+543.25+668.8

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

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) АЛЛИЛТИОМОЧЕВИНОЙ

Изучено взаимодействие палладия(II) с аллилтиомочевинной (АТМ) методом амперометрии. Мольное соотношение реагирующих компонентов [Pd(II)]:[АТМ]=1:4.

Изучены условия протекания электродных процессов на солянокислом и сернокислом фонах. Определены концентрации палладия(II), подчиняющиеся основному закону амперометрии. Метод амперометрического определения палладия(II) аллилтиомочевинной применен для его определения в электролите палладирования.

Для определения микроколичеств палладия применяются различные методы анализа. Описан атомно-спектральный метод совместного определения золота, серебра и палладия, находящихся в форме комплексных аммиаков. Определение основано на различной устойчивости аммиаков [1]. Методом пламенной фотометрии, после предварительного концентрирования, возможно определение ионов никеля, кадмия, меди, кобальта и палладия в природных водах и столовой соли в виде пирролидиндителиокарбаминатного комплекса [2].

Для разложения органических проб предложено микроволновое вскрытие. При определении палладия методом атомно-адсорбционной спектроскопии проводят предварительное соосаждение палладия с ртутью. Метод применен для определения Pd, Pt и Ru в биологических пробах [3]. Методика осциллографического определения палладия(II) в виде комплекса с Тропеолином описана в работе [4]. Установлены оптимальные условия определения, подтвержден состав комплексного соединения 1:2. Метод применен для определения палладия в конденсаторах. Силикагели, модифицированные меркапто- и дисульфидными группами, используются как для концентрирования, так и для определения палладия [5]. В аналитической химии палладия особое место занимают серосодержащие реагенты. Жидкие мембраны на основе дифенилтиомочевинны позволяют проводить глубокое разделение платины и палладия, основанное на различиях механизма комплексообразования [6].

Ранее нами были опубликованы работы, посвященные исследованию взаимодействия палладия(II) с тиомочевинной (ТМ), фенилтиомочевинной (ФТМ), N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевинами (N,N-ДФТМ и N,N'-ДФТМ), предложены спектрофотометрические и амперометрические методы определения палладия вышеназванными реагентами [7–9]. Настоящая работа посвящена разработке амперометрического метода определения палладия с использованием в качестве реагента производного тиомочевинны – аллилтиомочевинны (АТМ).

Экспериментальная часть. Стандартный раствор палладия(II) готовили согласно методике, описанной в [7]. Рабочие растворы АТМ готовили растворением точно рассчитанной навески реагента в дистиллированной воде. Амперометрическое титрование проводили на собранной амперометрической схеме. В качестве индикаторных электродов были применены платиновая проволока длиной 4мм и электрод, приготовленный из спектрально-чистого графита ($S=1\text{см}^2$). Электрод сравнения – меркуриодидный.

Как известно, амперометрическое титрование проводят при постоянном значении потенциала индикаторного электрода. Изучение вольт-амперных характеристик АТМ, полученных на платиновом электроде, показало, что в анодной области как на фоне соляной, так и на фоне серной кислот наблюдается волна окисления, высота которой зависит от кислотности раствора.

На вольт-амперных кривых, снятых как в «прямом», так и в «обратном» направлении, отмечаются адсорбционные явления, характерные для платинового электрода.

Аналогичные явления были отмечены и в случае применения ТМ, ФТМ и N,N- и N,N'-ДФТМ. Однако наличие аллильной группы, также способной к окислению, делает полученные данные невозпроизводимыми, что препятствует применению тока окисления АТМ для амперометрического определения палладия. Кроме платинового, в электрохимических методах анализа широко применяется графитовый электрод, имеющий ряд преимуществ перед платиновым: отсутствуют процессы адсорбции, создается возможность работы в области отрицательных значений потенциала, поверхность электрода легко подвергается очистке, а большая рабочая поверхность электрода способствует повышению чувствительности определения. Вольт-амперные кривые АТМ, полученные на графитовом электроде, создают возможность амперометрического титрования палладия по току окисления АТМ при $E=+1,2\text{В}$. Учитывая то обстоятельство, что палладий восстанавливается как на платиновом, так и на графитовом электродах, возможно проводить титрование также при $E=0\text{В}$ (платиновый электрод) и $E=+2\text{В}$ (графитовый электрод). Кривые амперометрического титрования будут иметь вид соответственно $_/_$ -образного (анодного) или $___$ -образного (катодного) процессов.

Перегиб на кривых амперометрического титрования палладия(II) АТМ отмечается при мольных соотношениях реагирующих компонентов, равных 1:4, а состав образующегося соединения можно представить в виде $[\text{Pd}(\text{АТМ})_4]\text{Cl}_2$ или $[\text{Pd}(\text{АТМ})_4]\text{SO}_4$. Титрование проводили в широком интервале кислотности 0,5–5,0М по соляной и серной кислотам. На фоне соляной кислоты полученные данные менее воспроизводимы вследствие образования прочного хлоридного комплекса палладия(II) и мешающего влияния

хлорид-ионов, окисляющихся в анодной области также, как и АТМ. В дальнейшем все титрования проводили в среде 2,0М серной кислоты.

Для определения концентраций палладия, подчиняющихся основному закону амперометрии, в оптимальных условиях проводили титрование различных количеств палладия(II). Данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Электрод	Е, В	Электродный процесс	Интервал определяемых концентраций палладия(II)
платиновый	0,0	катодный	$1,2 \cdot 10^{-3} - 3,0 \cdot 10^{-5}$
графитовый	+0,2	катодный	$1,5 \cdot 10^{-3} - 3,0 \cdot 10^{-5}$
графитовый	+1,2	анодный	$1,2 \cdot 10^{-3} - 3,0 \cdot 10^{-5}$

Сравнивая полученные данные с результатами определения палладия(II) при помощи ФТМ, N,N- и N-N'-ДФТМ, следует отметить, что, несмотря на несколько большую чувствительность определения палладия вышеуказанными реагентами, их практическое применение немного ограничено вследствие их растворимости только лишь в этаноле или в смеси этанола и ацетона.

Аллилтиомочевина была применена в качестве реагента для амперометрического определения палладия в электролите палладирования. С этой целью к аликвотной части анализируемого раствора добавляли серную кислоту (до 2,0М в конечном разбавлении), доводили до метки (25,0мл) дистиллированной водой и титровали рабочим раствором аллилтиомочевин при $E=+1,2В$ с применением графитового электрода. Данные, полученные методом добавки с результатами математической обработки приведены в табл. 2.

Таблица 2

Правильность результатов анализа (метод добавок) ($n=5$; $P=0,95$; $V=25$ мл; $t_{\alpha}=2,78$)

$C_{\text{станд}}$ мг/мл	$C_{\text{станд}} + C_i$ мг/мл	\bar{C}	$S = \sqrt{\frac{\sum(C_i - \bar{C})^2}{n-1}}$	$S_r = \frac{S}{\bar{C}} \cdot 100\%$	$S_{\bar{C}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$	$\Delta = \frac{t_{\alpha} \cdot S_{\bar{C}}}{\bar{C}} \cdot 100\%$
0,1085	0,2232 0,2232 0,2263 0,2294 0,2325	0,1184	$4,0350 \cdot 10^{-3}$	3,41	$1,8 \cdot 10^{-3}$	4,10

Как следует из приведенных данных, метод амперометрического титрования палладия аллилтиомочевинной обладает достаточной точностью, воспроизводимостью и может быть предложен для определения палладия(II) в электролите палладирования.

Кафедра аналитической химии

Поступила 01.07.2005

ЛИТЕРАТУРА

1. Рязанова Л.Н., Филатова Д.Г. Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Казань, 21–26 сентября 2003 г.). Казань: Центр оперативной печати, 2003, с. 223 (РЖХ 04.04–19Г, 151).

2. Narin I., Soylak M. – Anal. Chim. Acta, 2003, v. 493, № 2, p. 205–212 (РЖХ 04.05–19Г, 180).
3. Zimmerman S., Messerschmidt Y. – Anal. Chim. Acta, 2003, v. 498, № 1–2, p. 93–104 (РЖХ 04.10–19Г, 192).
4. Левицкая Г.Д., Тимошук С.В., Грицай В.М. – ЖАХ, 2003, т. 58, №11, с.1188–1191.
5. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. – ЖАХ, 2003, т. 58, № 7, с. 692–693.
6. Садырбаева Т.Ж. – Вестник Казахского Национального университета, 2003, № 3, с. 309–313.
7. Мкртчян А.Р., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. – Информационные технологии и управление. Ер.: Энциклопедия-Армения, 2003, т. 1, № 2, с. 194.
8. Мкртчян А.Р., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. – Ученые записки ЕГУ, 2004, № 3, с. 65–68.
9. Мкртчян А.Р., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. – Ученые записки ЕГУ, 2005, № 1, с. 139–142.

Ա. Ռ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Հ. Հ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ, Հ. Գ. ԽԱՇԱՏՐՅԱՆ

ՊԱԼԼԱԴԻՈՒՄ(II)-ի ԱՄՊԵՐՈՎՈՒՄԻ ԱՄՈՒՆՈՒՄԸ
ԱԼԼԻԹԻՈՍԻՉԱՆՅՈՒԹՈՎ

Ամփոփում

Ամպերաչափական եղանակով ուսումնասիրվել է պալադիումի փոխազդեցությունը ալիլ-թիոմիզանյութի (ԱԹՄ) հետ: Փոխազդող բաղադրիչների մոլային հարաբերությունը $[Pd(II)]:[ATM]=1:4$

Որոշվել են աղաթթվային և ծծմբաթթվային միջավայրերում էլեկտրոդային և քիմիական ռեակցիաների ընթացքի համար օպտիմալ պայմաններ: Ալիլթիոմիզանյութով պալադիում(II)-ի ամպերաչափական որոշման եղանակը կիրառվել է պալադիումապատման էլեկտրոլիտում նրա որոշման համար:

A. R. MKRTCHYAN, G. G. DARBINYAN, G. N. SHAPOSHNIKOVA, H. G. KHACHATRYAN

AMPEROMETRIC DETERMINATION OF PALLADIUM(II)
BY MEANS OF ALLYLTHIOUREA

Summary

The interaction of palladium(II) with allylthiourea has been studied by means of amperometry method. The molar ratio of the reacting components is $[Pd(II)]:[ATM]=1:4$.

Conditions for carrying electrode processes on hydrochloric and sulfuric acid backgrounds have been studied. Palladium(II) concentrations submitting to the amperometry main law have been determined.

Elaborated method for amperometric determination of palladium(II) by means of allylthiourea has been applied for its speciation in palladium-plating electrolytes.