

УДК 546.98+543.25+668.8

А. Р. МКРТЧЯՆ, Գ. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ, Ա. Գ. ԽԱՇԱՏՐՅԱՆ

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) ФЕНИЛТИОМОЧЕВИНОЙ

Методами потенциометрии и амперометрии исследовано взаимодействие палладия(II) с фенилтиомочевинной (ФТМ). Показано, что мольное отношение реагирующих компонентов Pd(II):ФТМ=1:4.

Определены оптимальные условия протекания электродных и химических реакций в сернокислой и солянокислой средах.

Метод амперометрического титрования палладия(II) применен для его определения в электролите палладирования.

Для определения палладия(II) предложены различные методы анализа – спектрофотометрические, потенциометрические, хроматографические, амперометрические. В большинстве случаев применяются содержащие серу органические реагенты. Так для спектрофотометрического определения палладия предложен новый реагент – N-додецил-N''-(натрий-пара-аминобензолсульфонат)тиомочевина [1]. Если необходимо определение палладия в присутствии поверхностно-активных веществ, используют диэтилдитиокарбамидат [2]. Потенциометрическое титрование палладия в присутствии благородных металлов осмия, золота и платины возможно с использованием дитиопирилметана [3].

Изучены процессы комплексообразования палладия(II) с 8-меркаптохинолином [4]. Прочный желтый комплекс образуется при взаимодействии палладия(II) с N-аллил-N''-(натрий-пара-аминобензолсульфонат)тиомочевинной [5]. Проведена экстракция палладия(II) и платины(IV) из солянокислых растворов соединений, содержащих серу [6]. Кремнезем, модифицированный N-пропил- и N-[1-(2-тиобензилтиазол)]-2,2'-мочевинной, используется для определения платины(IV) и палладия(II) [7]. Метод спектрофотометрии с использованием циклогексилксантогената был применен для совместного определения никеля(II) и палладия(II) [8]. Исследовано взаимодействие палладия(II) с тиомочевинной (ТМ) методом амперометрического титрования. Определен состав образующегося комплексного соединения, установлены оптимальные условия [9]. Фенилтиомочевина (ФТМ) – производное ТМ –

была предложена нами ранее для спектрофотометрического определения палладия(II) [10].

Целью настоящей работы является разработка метода амперометрического титрования палладия(II) при помощи ФТМ.

Экспериментальная часть. Стандартный раствор палладия(II) готовили согласно методике, описанной в [9]. Рабочие растворы ФТМ готовили растворением точной навески препарата, перекристаллизованного в этаноле.

Потенциометрическое титрование палладия(II) ФТМ проводили на рН-метре-милливольтметре-121 с использованием в качестве индикаторного электрода – палладиевый. Электрод сравнения хлоридсеребряный.

Амперометрическое титрование проводили на собранной амперометрической схеме. Индикаторный электрод – платиновая проволока длиной 4мм, электрод сравнения – меркуриодидный ($E=+0,02B$).

При взаимодействии палладия(II) с ФТМ отмечается образование желто-красного осадка. Скачок потенциала на кривой потенциометрического титрования отмечается при мольном соотношении Pd(II):ФТМ=1:4, которое наблюдается в среде 2–5М серной кислоты. В солянокислых растворах потенциометрическое титрование неосуществимо, так как первоначальное значение потенциала значительно понижается вследствие образования прочного хлоридного комплекса палладия(II). Как известно, палладий(II) на фоне минеральных кислот восстанавливается в катодной области, а ФТМ окисляется при потенциале $E=+1,0-1,2B$. Следовательно, амперометрическое титрование в данном случае возможно проводить по двум вариантам: при $E=+0,1B$ (по току восстановления палладия(II)) и при $E=+1,2$ (по току окисления ФТМ). Титрование проводили в широком интервале кислотности рН – от 1 до 5М HCl и H₂SO₄. Перегибы на кривых амперометрического титрования отмечаются при мольном соотношении Pd(II):ФТМ=1:4, что совпадает с данными потенциометрического титрования. В дальнейшем титрование проводили при средних значениях, а именно – 2,0М HCl или H₂SO₄.

Пределы подчиняемости основному закону амперометрии при титровании палладия(II) ФТМ

Кислотность	Интервал определяемых концентраций	
	$E=+0,1B$	$+1,2B$
2,0М HCl	$1,50 \cdot 10^{-3} - 3,02 \cdot 10^{-5} M$	$1,50 \cdot 10^{-3} - 3,02 \cdot 10^{-5} M$
	$1,59 \cdot 10^{-1} - 3,22 \cdot 10^{-3} \text{ мг/мл}$	$1,60 \cdot 10^{-1} - 3,20 \cdot 10^{-3} \text{ мг/мл}$
2,0М H ₂ SO ₄	$3,02 \cdot 10^{-4} - 1,50 \cdot 10^{-5} M$	$1,50 \cdot 10^{-3} - 1,50 \cdot 10^{-6} M$
	$3,22 \cdot 10^{-2} - 1,60 \cdot 10^{-3} \text{ мг/мл}$	$1,60 \cdot 10^{-1} - 1,60 \cdot 10^{-4} \text{ мг/мл}$

В таблице представлены данные по концентрационным пределам подчиняемости основному закону амперометрии.

Как видно из приведенных данных, наиболее широкий интервал определяемых концентраций палладия(II) отмечается при титровании в серно-кислой среде при $E=+1,2B$. При сравнении этих данных с концентрационным интервалом при титровании палладия(II) ТМ ($2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-5} M$) [9] можно

заклучить, что использование ФТМ приводит к повышению чувствительности определения. Это может быть объяснено эффектом «утяжеления».

Метод амперометрического определения палладия(II) ФТМ применен для его определения в электролите палладирования. С этой целью к аликвотной части анализируемого раствора добавляли концентрированную серную кислоту для создания оптимальной кислотности 2,0М и титровали рабочим раствором ФТМ при $E=+1,2В$. Содержание палладия(II) в электролите, определенное по предлагаемой методике – 0,1379мг/мл.

Этот же раствор был оттитрован также N,N'-дифенилтиомочевинной и получено значение 0,1394мг/мл. Относительная погрешность при пяти параллельных определениях составляет 1,08 %.

Таким образом, фенилтиомочевина может быть предложена в качестве реагента при амперометрическом определении палладия(II).

Кафедра аналитической химии

Поступило 17.05.2004

ЛИТЕРАТУРА

1. Donglan Ma. – Anal. Lett., 2002, v. 35, № 2, p. 413 (РЖХ, 02.13–19Г, 139).
2. Kai K.N., Malik A.K. – Rev. Roum. Chim., 2000, v. 45, № 3, p. 221 (РЖХ, 02.09–19Г, 172).
3. Щербакова Л.В., Петров Б.И., Чеботарёв В.К. – Известия Алтайского госуниверситета, 2000, № 17.
4. Супрунович В.И., Плаксина И.Л. – Тез. докладов XVII Международной конф. по химии, анализу и технологии платиновых металлов. М.: Изд-во ГЕОХИ РАН, 2001, с. 179.
5. Donglan Ma. – Anal. Lett., 2000, v. 33, № 12, p. 2533 (РЖХ, 01.01–19Г, 151).
6. Потапов В.В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. док. хим. наук. Уфа, ИОХ, 2000, 23 с. (РЖХ, 01.04–19В, 188Д).
7. Дьяченко Н.А., Сухан В.В. – Тез. докладов VII Всероссийской конф.: Органические реагенты в аналитической химии. Саратов, 1999, с. 187.
8. Sharma J.D., Rao L. – Indian J. Chem., 1997, v. 36, № 8, p. 725 (РЖХ, 00.05–19Г, 169).
9. Мкртчян А.Р., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. Информационные технологии и управление. Ер.: Энциклопедия–Арменика, 2003, т. 1, № 2, с. 194.
10. Мкртчян А.Р., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. – Ученые записки ЕГУ, 2004, № 3, с. 65–68.

Ա. Ռ. ՄԿՐՏՉԱՆ, Հ. Հ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ, Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

ՊԱԼԼԱԴԻՈՒՄ(II)-Ի ԱՄՊԵՐԱՉԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
ՖԵՆԻԼԹԻՈՍԻԶԱՆՅՈՒԹՈՎ

Ամփոփում

Պոտենցաչափական և ամպերաչափական եղանակներով ուսումնասիրվել է պալադիումի փոխազդեցությունը ֆենիլթիոմիդանյութի (ՖԹՄ) հետ:

Ապացուցվել է, որ փոխազդող բաղադրիչների մոլային հարաբերակցությունը $\text{Pd(II)}:\text{ՖԹՄ}=1:4$:

Որոշվել են ադաքթվային և ծծմբաքթվային միջավայրերում էլեկտրոդային և քիմիական ռեակցիաների ընթացքի համար առավել օպտիմալ պայմանները:

Պալադիում(II)-ի ամպերաչափական տիտրման 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 PHENYLTHIOUREA

Summary

Interaction between palladium(II) and phenylthiourea (PTU) has been studied by means of potentiometry and amperometry methods. It has been shown that the molar ratio between acting components $\text{Pd(II)}:\text{PTA}=1:4$.

Conditions optimal for proceeding of electrode and chemical reactions in hydrochloric and sulfuric acids media have been estimated.

The method of the amperometric determination of palladium(II) has been applied for its determination in the palladium-plating electrolyte.