

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

ОСНОВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ КАК АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

ХIII. Амперометрическое определение палладия толудиновым голубым с одним и двумя поляризованными электродами

Разработан метод амперометрического титрования палладия (II) толудиновым голубым с одним и двумя поляризованными электродами. Установлены оптимальные концентрации кислоты, бромид-ионов, диапазон определяемых концентраций палладия (II). Метод апробирован на искусственных смесях, содержащих сопутствующие палладию элементы.

Ранее были исследованы реакции взаимодействия палладия (II) с тетра-, три- и диметилтионином [1-3]. Показано, что реакционноспособной формой является бромидный анионный комплекс палладия $[PdBr_4]^{2-}$. Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия бромидного анионного комплекса палладия (II) с еще одним представителем тиазинового ряда основных органических красителей - толудиновым голубым (ТГ) амперометрическим методом, а также рассмотрению возможности амперометрического титрования палладия (II) тетраметилтионином (ТМТ) и ТГ с применением двух поляризованных электродов.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Амперометрическое титрование палладия (II) толудиновым голубым проводили на собранной амперометрической установке с применением платинового микроэлектрода. Электрод сравнения - ртутидидный.

Раствор палладия (II) готовили растворением точной навески металлического палладия (99,99%) в смеси (1:3) концентрированных бромистоводородной и азотной кислот, растворы же красителей ТМТ и ТГ - растворением навески красителей квалификации "чда" в дистиллированной воде с последующим определением титра амперометрическим методом.

Изучены вольт-амперные кривые палладия (II) и ТГ на бромидсодержащих фонах ($KBr+HNO_3$ или $KBr+H_2SO_4$). Палладий восстанавливается при потенциалах от 0,0 до +0,4В, а ТГ при потенциалах от 0,0 до +0,6В. В анодной области уже при +0,8В волна окисления ТГ перекрывается волной окисления бромид-ионов, что делает невозможным титрование палладия (II) по току окисления ТГ. Дальнейшее титрование проводили по току восстановления палладия (II) и ТГ при наложении напряжения +0,4В.

Кривые амперометрического титрования имеют V-образный вид. Точка перегиба соответствует мольному соотношению $Pd(II):ТГ=1:2$.

Установлены оптимальные фоны титрования. Для бромид-ионов - это концентрации 0,01-0,5 моль/л, а для серной кислоты - 0,005-1,0 моль/л.

Экспериментальные данные показывают, что кислотность растворов оказывает существенное влияние на процесс амперометрического титрования. На сернокислотном фоне с концентрацией H_2SO_4 выше 1,0 моль/л наблюдается увеличение затраты ТГ, а при значениях рН 3 бромидный анионный комплекс палладия (II) гидролизуетс, образуя устойчивые гидроксокомплексы.

Прямая пропорциональная зависимость между концентрацией палладия (II) и диффузионным током наблюдается в интервале концентраций палладия (II) $2,0 \cdot 10^{-4}$ - $8,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Математическая обработка результатов амперометрического титрования палладия (II) толуидиновым голубым показала, что относительная погрешность определения не превышает отн. 3,0% (табл. 1).

Таблица 1

Воспроизводимость результатов определения палладия (II) ТГ $n=5$, $P=0,95$; $V=25$ мл; $E=+0,2В$; фон $0,1$ моль/л $KBr+0,1$ моль/л H_2SO_4

Взято Pd, мг/мл	Найдено Pd, мг/мл, \bar{x}	S	$S_r = S / \bar{x}$
0,02128	0,02068	$8,2 \cdot 10^{-4}$	0,03
0,00125	0,00125	$0,2 \cdot 10^{-4}$	0,01
0,00085	0,00083	$0,2 \cdot 10^{-4}$	0,02

Для выяснения избирательности метода титрование палладия (II) проводили в присутствии различных посторонних и сопутствующих элементов. Влияние сопутствующих ионов, связанное с химическими реакциями, можно устранить химическим путем, а влияние, основанное на электродных реакциях, - правильным выбором потенциала амперометрического титрования. Никель (II), свинец (II), алюминий не участвуют в электродной реакции и не взаимодействуют с ТГ. Медь (II) и железо (III) восстанавливаются на платиновом микроэлектроде с увеличением диффузионного тока. Определению мешают золото (III) и платина (IV).

Правильность метода амперометрического титрования палладия (II) толуидиновым голубым проверена на искусственных смесях и на электролите палладирования (табл. 2 и 3).

Таблица 2

Проверка правильности результатов амперометрического титрования палладия (II) ТГ в искусственных смесях. $P=0,95$; $n=5$; $t_{\alpha}=2,571$; $v=25$ мл

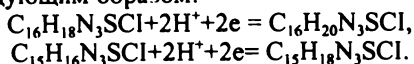
Взято Pd, мг/мл	Найдено Pd, мг/мл, \bar{x}	$S = \sqrt{\sum(\bar{x}_i - \bar{x})^2 / (n-1)}$	$\bar{x} \pm t_{\alpha} S / \sqrt{n}$
0,06384	0,06634	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$0,06634 \pm 0,00254$
0,01064	0,01048	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$0,01048 \pm 0,00082$

Таблица 3

Проверка правильности результатов амперометрического титрования палладия (II) ТГ в электролите палладирования. $P=0,95$; $n=5$; $t_{\alpha}=2,571$; $v=25$ мл

Взято Pd, мг/мл	Найдено Pd, мг/мл, \bar{x}	$S = \sqrt{\sum(\bar{x}_i - \bar{x})^2 / (n-1)}$	$\bar{x} \pm t_{\alpha} S / \sqrt{n}$
0,00420	0,00434	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$0,00434 - 0,00025$

Метод амперометрического титрования с двумя поляризованными электродами заслуживает большого внимания. Он более чувствителен, что объясняется большей поверхностью электродов (около 1 см^2). Кроме того, отсутствует мешающее влияние ряда ионов, так как количество вещества, восстанавливающегося на катоде, равно количеству вещества, окисляющегося на аноде. С учетом этих преимуществ была исследована возможность "биамперометрического" титрования палладия (II) тетраметилттионином и толуидиновым голубым. Как известно, для появления тока в цепи необходимо одновременное протекание катодного и анодного процессов. Исходя из вольт-амперных кривых палладия (II), ТМТ и ТГ, снятых на бромидсодержащих фонах, "биамперометрическое" титрование возможно при наложении напряжения $0,8В$. При этом электродные реакции восстановления ТМТ и ТГ можно представить следующим образом:



Кривая "биамперометрического" титрования палладия (II) тетраметилтионином и толуидиновым голубым имеет V-образный вид. Такой вид кривой обусловлен протеканием следующих электродных процессов.

до точки стехиометричности	на катоде $\text{Pd}^{2+} + 2e = \text{Pd}^0$	на аноде $2\text{Br}^- - 2e = \text{Br}_2$
после точки стехиометричности	восстановление ТМТ, ТГ	на аноде $2\text{Br}^- - 2e = \text{Br}_2$

При титровании палладия (II) ТМТ и ТГ выяснилось, что интервалы определяемых концентраций палладия (II) равны $1,0 \cdot 10^{-3}$ - $2,0 \cdot 10^{-5}$ и $1,0 \cdot 10^{-3}$ - $4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л соответственно.

Используя преимущества метода "биамперометрического" титрования, определение палладия (II) проводили в присутствии достаточно большого избытка некоторых ионов. В табл. 4 приведены сравнительные данные, полученные как классическим амперометрическим, так и "биамперометрическим" методами.

Таблица 4

Избирательность определения палладия (II) ТМТ и ТГ

Элемент	ТМТ, Э/Рд		ТГ, Э/Рд	
	амперометр	биамперометр	амперометр	биамперометр
железо (III)	500	1500	500	3500
медь (II)	150	2000	300	2000
кобальт (II)	5000	10000	100	5000
марганец (II)	70	1500	100	1700

Как видно из табл. 4, метод "биамперометрического" титрования, действительно, имеет преимущества по сравнению с обычным.

Проверка правильности результатов "биамперометрического" титрования палладия (II) ТМТ и ТГ была проведена на искусственных смесях, содержащих тысячапятьсоткратные избытки ряда элементов. Соответствующие данные с результатами математической обработки представлены в табл. 5.

Таблица 5

Проверка правильности "биамперометрического" титрования палладия (II) тетраметилтионином и толуидиновым голубым $r=0,95$; $t_a=2,571$; $n=5$; $v=25\text{мл}$

Элемент	Реагент	Условия определения	Взято Pd, мг/мл	Найдено Pd, мг/мл, \bar{x}	$S = \sqrt{\sum(\bar{x}_i - \bar{x})^2 / (n-1)}$	$\bar{x} \pm t_a S / \sqrt{n}$
железо (III) кобальт (II) медь (II) марганец (II)	ТМТ	pH3,0, 0,1 моль/л KBr.	0,0021	0,0026	0,00027	0,0026-0,00033
		0,1 моль/л H ₂ SO ₄ + 0,1 моль/л KBr	0,0021	0,0023	0,00024	0,0023-0,00029
железо (III) кобальт (II) медь (II) марганец (II)	ТГ	pH3,0, 0,1 моль/л KBr.	0,0042	0,0039	0,00029	0,0039-0,00036
		0,1 моль/л H ₂ SO ₄ + 0,1 моль/л KBr	0,0042	0,0039	0,00029	0,0039-0,00036

Таким образом, представитель тиазинового ряда красителей толуидиновый голубой может быть рекомендован в качестве реагента для амперометрического определения палладия (II).

ЛИТЕРАТУРА

1. Овсепян Е.Н., Шапошникова Г.Н., Дарбянцян Г.Г. - Сб. материалов юбилейных научных сессий. К 60-летию ЕГУ Ер.: Изд-во ЕГУ, 1981, с. 181.
2. Овсепян Е.Н., Шапошникова Г.Н., Дарбянцян Г.Г., Чан Ким Тьен. Органические реагенты в аналитической химии. - Тезисы докл. Всесоюз. конф. по применению органических реагентов. Киев, 1983, ч. 2, с. 164.
3. Овсепян Е.Н., Шапошникова Г.Н., Дарбянцян Г.Г. - Межвуз. сб. научных трудов: Химия и химическая технология. Ер. Изд-во ЕГУ, 1987, в. 4, с. 107.

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

ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ԱՄՊԵՐԱՉԱՓԱԿԱՆ ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐ

XIII. Pd-ի ամպերաչափական որոշումը տոլուիլդինային կապույտով մեկ և երկու քևեռացված էլեկտրոդների օգնությամբ

Ա մ փ ո փ ո մ

Մշակված է Pd-ի ամպերաչափական տիտրման եղանակ: Հաստատված է թթվի, բրոմիդ-իոնների օպտիմալ կոնցենտրացիաները, Pd-ի որոշվող կոնցենտրացիայի ինտերվալը: Եղանակը կիրառված է արհեստական խառնուրդներում Pd-ի որոշման համար: