АСПЕКТЫ ПРИМЕНИМОСТИ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ИОНА PD(II) СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

З.З.Яхшиева, М.Ж.Жалилов

Кислота-асосли хоссалари турлича фон электролити ва буфер аралашмаларида Pd(II) ионларини амперометрик титрлаш имконияти кўрсатилган ва шароити оптималлаштирилган.

Таклиф этилган усул бинар, уч компонентли ва саноат материалларини ифодаловчи модел аралашмалар ва табиий объектлар анализида синалган. Барча ҳолатларда олинган натижалар адабиётларда маълум бўлган усуллар орқали математик қайта ишланган ва метрологик баҳоланган.

Калит сўзлар: *амперометрия, диэтилдитиокарбамат, палладий, титрлаш.*

Показана возможность и оптимизированы условия амперометрического титрования иона палладия на различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитах и буферных смесях.

Предложенные методики апробированы к анализу бинарных, тройных и более сложных модельных смесей, имитирующих промышленные материалы и природные объекты. Во всех случаях полученные результаты обработаны приемами и процедурами, известными в литературе и оценены метрологически.

Ключевые слова: *амперометрия, диэтилдитиокарбамат, палладий, титрование.*

The article presents the possibility of amperometric titration of ions Pd(II) on the different by acid-base phone electrolytes and buffer mixtures and as well as titration conditions .

Elaborated methods were used for analysis of binary, ternary and more complexe model mixtures imitated of industrial materials and natural objects. In all cases the obtained results were treated by methods and procedures known in literature and were valued from metrological point of view.

Key words: *amperometry, diethyldithiocarbamate, palladium, titration.*

Актуальность проблемы. Важность палладия в науке, технике, промышленности и в народном хозяйстве огромна, поскольку он обладает уникальными свойствами и оригинальными характеристиками. Возросшие требования, предъявляемые к аналитическому контролю состава объектов органического происхождения, плохо растворимых в воде на самых различных этапах технологических процессов диктуют повышенные требования к точности, экспрессности, избирательности и расширению диапазона определяемых содержаний, разрабатываемых или внедряемых в производство методик анализа. К наиболее точным способам индикации конечной точки титрования относятся электрохимические методы, в частности, амперометрические с одним или двумя поляризованными индикаторными электродами. В то же время разработка новых методик определения Pd(II) с лучшими метрологическими характеристиками и аналитическими параметрами, особенно важны, в силу её высокой стоимости, стратегической важности и дефицитности. Всевозрастающие потребности промышленности и народного хозяйства в благородных металлах и их сплавах делают актуальной проблему анализа палладий содержащих ювелирных изделий

и зубопротезных технических материалов. Ввиду высокой стоимости и дефицитности определяемого благородного металла, разработка новой методики, помимо экспрессного определения, должна быть точна, правильна и воспроизводима. Предполагается, что ион диэтилдитиокарбамата (ДДТК) с ионом Pd(II) образуют комплекс в соотношении 2 : 1 по следующей схеме:

$2\ (C2H5)N\text{-}CS^- + Pd^{2+}\ [Pd((C2H5)N\text{-}CS)_2]$

При взаимодействии ДДТКNa с катионами различных металлов они постоянно осаждаются в виде сульфидов за счет образующегося при гидролизе сероводорода, образуя достаточно прочные и хорошо растворимые в воде комплексы составов: $[Me(ДДТК)]^{n+}$, $[Me(ДДТК)_2]^{n+}$, $[Me(ДДТК)_3]^{n+}$ и $[Me(ДДТК)_4]^{n+}$. Образующиеся при гидролизе H_2S или S^{2-} можно использовать для осаждения ряда катионов, образующих малорастворимые сульфиды. Для определения Pd(II) в присутствии больших количеств ионов других металлов, обычно сопутствующих ему в минералах, сплавах и других объектах, предлагается методика, основанная на предварительном экстракционном отделении Pd(II) и последующем его титровании раствором диэтилдитиокарбамата натрия (ДДТКNa) и диэтилдитиокарбамата свинца ($(ДДТК)_2Pb$).

Результаты и их обсуждение. В соответствии с вольтамперными характеристиками ДДТКNa и $(ДДТК)_2Pb$, ионов и молекул, принимающих участие в реакции комплексообразования, а также растворенного кислорода, амперометрическое титрование ионов Pd(II) с двумя платиновыми индикаторными электродами на различных фоновых электролитах следует проводить при напряжении не ниже 0,30 В, так, чтобы после точки эквивалентности (т.э.) одновременно могли протекать процессы окисления свободного реагента на аноде и восстановления кислорода на катоде. Напряжение изменяли в диапазоне 0,3-1,1 В ступенями 0,2 В.

Учитывая это обстоятельство, а также указанные значения потенциалов полуволн ($E_{1/2}$) ДДТКNa и $(ДДТК)_2Pb$ и начало окисления уксусной кислоты, н-пропанола, диметилформамида (ДМФА) или диметилсульфоксида (ДМСО), можно заключить, что амперометрическое титрование катионов, неспособных к восстановлению на платиновом катоде, необходимо проверить при напряжении не менее 0,7 В. При титровании таких катионов как Cu(II), Ag(I), Hg(II) и Au(III), достаточно легко восстанавливающихся уже при нулевом потенциале платинового электрода, напряжение может быть более низким, порядка 0,3-0,5 В [1-4].

Эксперименты показали, что лучшие по форме кривые и правильные результаты титрования иона Pd(II) получаются при напряжении на индикаторных электродах не ниже 0,5 В.

Экспериментально было установлено, что при значениях приложенного напряжения меньших 0,4 В при амперометрическом титровании раствором ДДТКNa (0,3В в случае $(ДДТК)_2Pb$) правая восходящая ветвь кривой получается слишком пологой и быстро отклоняющейся от прямолинейности, приводящая к снижению воспроизводимости формы кривой и, следовательно, к неверности результатов титрования. Оптимальными значениями потенциалов при титровании Pd(II) раствором ДДТКNa являются 0,7-0,9 В, так как именно в этих интервалах наблюдаются более четкие кривые и достаточно правильные и воспроизводимые результаты титрований (рис.1).

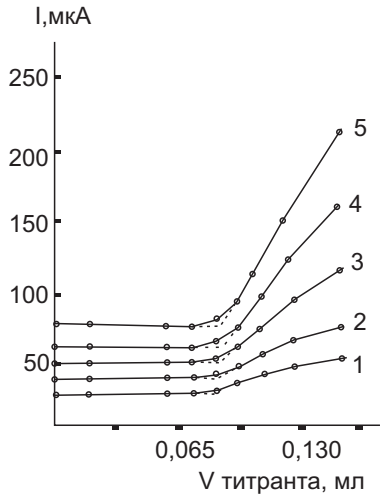

Рис.1. Кривые титрования Pd(II) 0,004 М раствором ДДТКNa на фоне 0,25 М по ацетату калия в уксусной кислоте при различных напряжениях на индикаторных электродах, В: 1 – 0,25; 2 – 0,45;3 – 0,65; 4 – 0,85; 5 – 1,05.

Так как кислотно-основные свойства и концентрация фонового электролита оказывают весьма существенное влияние на форму кривой, условия и результаты титрования Pd(II), то влияние его природы и концентрации было детально изучено при напряжении 0,5-0,8 В (в зависимости от природы титруемой среды). Было исследовано влияние трех фоновых электролитов, отличающихся по своей природе: ацетата калия, нитрата и перхлората лития, проявляющих соответственно основные, нейтральные и кислые свойства (рис.2).

Однако т.э. предполагаемого процесса выражена плохо, менее четко и не вполне совпадает с его стехиометрией. С увеличением концентрации нитрата и перхлората лития вышеуказанные аномалии соответственно увеличиваются.

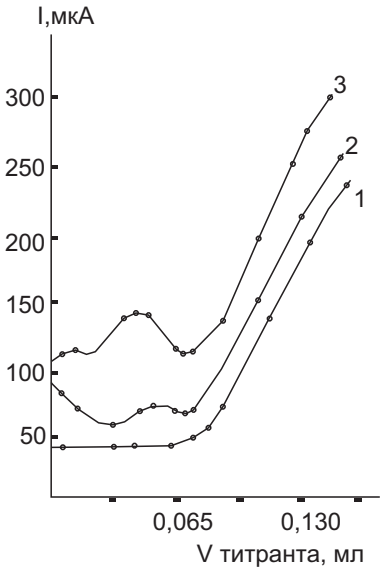

Рис.2. Кривые титрования Pd(II) раствором ДДТКNa на фоне 0,2 М по ацетату калия (1), нитрату лития (2), перхлорату лития (3) в уксусной кислоте, Е=0,8 В.

Изменение концентрации ацетата калия оказывает заметное влияние на форму кривой титрования ионов металлов только в области очень малых (менее 0,05 М) или, наоборот, в области высоких концентраций электролита (более 0,35 М).

Эксперименты показали, что сравнительно лучшие по форме кривые титрования Pd(II) регистрируются в присутствии ацетата калия. На остальных же фонах при титровании палладия кривые имеют менее чёткую форму с большим разбросом точек и дополнительным изломом на левой ветви кривой титрования.

Согласно проведенным экспериментальным данным, полученным при титровании иона Pd(II) можно заключить, что изменение концентрации фонового электролита - ацетата калия или аммония в исследуемом растворе (0,03-0,04 М) форма и четкость кривой амперометрического титрования остается практически неизмененной, однако, результаты определения при слишком высокой концентрации фона (более 0,4 М) заметно завышены. При слишком малой их концентрации (менее 0,2 М) резко ухудшается форма кривой титрования: её правая ветвь становится менее крутой и быстро теряет свою прямолинейность, загибаясь к оси объемов. Таким образом, при амперометрическом титровании Pd(II) растворами ДДТКNa и $(ДДТК)_2Pb$ лучшим фоновым электролитом считается ацетат калия с оптимальной концентрацией в диапазоне 0,1-0,25 М.

Заключение. Результаты титрования Pd(II), обработанные методом математической статистики, показывают, что для всех содержаний металлов получаются достаточно хорошо воспроизводимые результаты, близкие и соответствующие взятым количествам. Относительное стандартное отклонение (Sr) при титровании 10-1000 мкг ионов исследованных металлов ДДТКNa не превышает 0,039, а $(ДДТК)_2Pb$- 0, 087.

Следует отметить, что резкость наклона кривой амперометрического титрования после т.э. во всех случаях увеличивается с повышением концентрации (до предельно допустимых содержаний) любого из изученных инертных растворителей, что свидетельствует о повышении степени прочности образующегося комплекса металла.

Опыты показали, что амперометрическое титрование ионов различных металлов раствором $(ДДТК)_2Pb$ протекает с такой же скоростью, как и при титровании раствором ДДТКNa и также приводит к образованию такого же состава. Однако, при титровании раствором $(ДДТК)_2Pb$ получаются менее правильные и воспроизводимые результаты.

Разрабатываемая методика может быть использована при определении Pd(II) в различных отраслях, таких как горно-металлургические комбинаты, на заводах переработки и добычи цветных, благородных, черных металлов, в санитарно-эпидемиологических лабораториях и других учреждениях.

Литература:

1. Геворгян А.М., Талипов Ш.Т., Хадеев В.А., Мухамеджанова Д.В. Вольт-амперометрическое поведение диэтилдитиокарбамината натрия на платиновом аноде в среде диметилформамида// Журн. аналит. химии.- 1980. - Т. 35. №10.- С. 2026 – 2028.

2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М.: Химия, 1979.- С. 230-236.

3. Фишер Р.А. Статистические методы для исследователей, занимающихся определением благородных элементов.- М.: Мир, 1988.- 287 с.

4. Геворгян А.М., Яхшиева З.З., Киреев Г.В. Комплексонометрическая амперометрия при определении благородных металлов в объектах окружающей среды. // Тез. докл. респ. научно-прак. конф. «Кимёнинг долзарб муаммолари», Самарканд. 2009.- С. 65-66.

Ўзбекистон Миллий университети,
2016 йил 6 июнда қабул қилинган
(Тақризчи: доц. Ш.Абдуллаев)