



УДК 543.25:541.8

## АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ РТУТИ(II) РАСТВОРОМ МФКМДЭДТК В СРЕДЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

<https://doi.org/10.5281/zenodo.17618888>

С.С.Кучкоров

*Каршинский государственный технический университет*

**АННОТАЦИЯ:** В статье изучено вольтамперометрическое поведение МФКМДЭДТК в диметилсульфоксиде (ДМСО) в присутствии различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитов в анодной области поляризации платинового микродискового электрода. МФКМДЭДТК окисляется на фоне 0,125 М перхлората лития, образуя одну четко выраженную анодную волну с  $E_{1/2} = 0,85$  В, при этом высота волны изменяется пропорционально концентрации деполяризатора. Предложено амперометрическое титрование ртути(II) с двумя индикаторными электродами стандартным раствором МФКМДЭДТК в среде ДМСО.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** ртуть (II), 4-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбамат, раствор, перхлората лития, *n*-пропанол, диметилсульфоксид, микродисковый электрод, индикаторный электрод, потенциальная полуволна, деполяризатор, фоновые электролиты

## SIMOB (II) NI MFKMDEDTK ERITMASI BILAN DIMETILSULFOKSID MUHITIDA AMPERMETRIK TITRLASH

**ANNOTATSIYA:** Ushbu maqolada 4-metoksifenilkarboksimetildietilditio-karbomat (MFKMDEDTK) dissotsiyalanish konstantasi ( $pK_{2,84}$ ) ko'rsatilgan. Reagent fon elektrolitlarining keng diapozonida grafitli elektrolitda o'zining depolyarizatsion xossasini namoyon qiladi. To'liq balandligini komplekson kontsentratsiyasiga chiziqli bog'liqligi  $2,5 \cdot 10^{-6}$  M dan  $5,0 \cdot 10^{-4}$  M gacha bo'lgan intervalda saqlandi. 0,1 M  $CH_3COOH$ ,  $CH_3COOK$ ,  $KNO_3$ ,  $KCl$ , kaliy atsetat, litiy nitrat va xlorid fonlarida MFKMDEDTK simob (II) bilan 1:1 nisbatda eruvchan kompleks hosil qiladi. Rangli metallurgiya va neftgazkimyo korxonalarining oqova suvlari tarkibidagi simob (II) 0,25-90,0 mg/ml miqdorini aniqlashning ekspress usuli ishlab chiqildi.

**KALIT SO'ZLAR:** simob (II), 4-metoksifenilkarboksimetildietilditio-karbomat, eritma, litiy perxlorat, *n*-propanol, dimetilsulfoksid, mikrodiskli elektrod, indikator elektrodi, potentsial yarimto'liq, depolyazator, fon elektrolitlar.



## AMPEROMETRIC TITRATION OF MERCURY (II) WITH MPCMDEDTc SOLUTION IN DIMETILSULPHOXIDE

**ABSTRACT:** *The article the voltammetric behavior of 4-metoksiphenilcarboximetil-dietilditiocarboximat (MPCMDEDTc) in dimetilsulphoxide (DMSO) has been investigated in an anodic region of platinum microdisc electrode polarization in the presence of supporting electrolytes having different acid-base properties. MPCMDEDTc is oxidized in 0,125 M LiClO<sub>4</sub> solution to form a distinct anodic wave with  $E_{1/2} = 0,85$  V, the wave height being changed proportionally to depolizer concentration. A procedure has been developed of amperometric titration of mercury (II) with a standard MPCMDEDTc solution in DMSO using two indicator electrodes.*

**KEY WORDS:** *ртуть (II), 4-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбамат, раствор, перхлората лития, н-пропанол, диметилсульфолсид, микродисковый электрод, индикаторный электрод, потенциальная полуволна, деполяризатор, фоновые электролиты*

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее были обнаружены некоторые особенности амперометрического титрования ряда катионов в ледяной уксусной кислоте [1-2] и в среде н-пропанола [3-4]. Представляло интерес исследовать возможность амперометрического титрования раствором 4-метоксифенилкарбоксиметил-диэтилдитиокарбамата (МФКМДЭДТК) в среде неводных растворителей, обладающих кислотными основными свойствами.

Данная работа посвящена изучению возможности амперометрического титрования ртути (II) с двумя индикаторными электродами раствором МФКМДЭДТК в среде широко применяемого при электрохимических исследованиях апротонного диполярного растворителя –

диметисульфоксида (ДМСО), проявляющего слабовыраженные основные свойства.

Исходный 0,002 М раствор нитрата ртути (II) получали растворением навески  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  х.ч. в ДМСО и стандартизовали по водному раствору KI амперометрически [5]. Растворы меньших концентраций получали разбавлением исходного непосредственно перед их применением. Стандартный 0,005 М раствор МФКМДЭДТК готовили по точной навеске реагента. Исходные растворы фоновых электролитов (10%-ный LiClO<sub>4</sub>; 7,5%-ный CH<sub>3</sub>COONa и CH<sub>3</sub>COOH) готовили растворением соответствующих солей в ДМСО.

Амперометрическое титрование с двумя индикаторными вращающимися платиновыми электродами проводили на согласно



описанной в работе [6] установке. Титрант поршневой микробюреткой [7] с точностью до 0,0005 мл. конечный объем подготовленного к титрованию раствора был равен 10,0 мл.

Для получения вольтамперных кривых МФКМДЭДТК, комплекса ртути(II) с МФКМДЭДТК и свободных ионов ртути (II) при анодной и катодной поляризации платинового микродискового электрода ( $l=1,0$  мм) использовали трехэлектродную ячейку и полярограф ППТ-1, электродом сравнения служил нас.к.э.

Результаты и их обсуждение. Из представленных на рис. 1. Вольтамперных кривых видно, что в среде ДМСО ионы ртути (II)

восстанавливаются при  $E_{1/2} = 0,12$  В. Катодная волна комплексоната ртути (II) смещена по отношению к волне свободных ионов ртути (II) приблизительно на 0,2 В в сторону более отрицательных потенциалов. Анодная волна МФКМДЭДТК выражена нечетко вследствие частичного наложения на нее тока окисления самого растворителя, которое начинает протекать с заметной скоростью уже при 0,8 В. Комплексонат ртути (II) также окисляется на платиновом аноде при несколько более высоких значениях потенциала ( $E_{1/2}=0,92$  В), и потому его волна выражена еще менее четко, чем волна свободного МФКМДЭДТК.

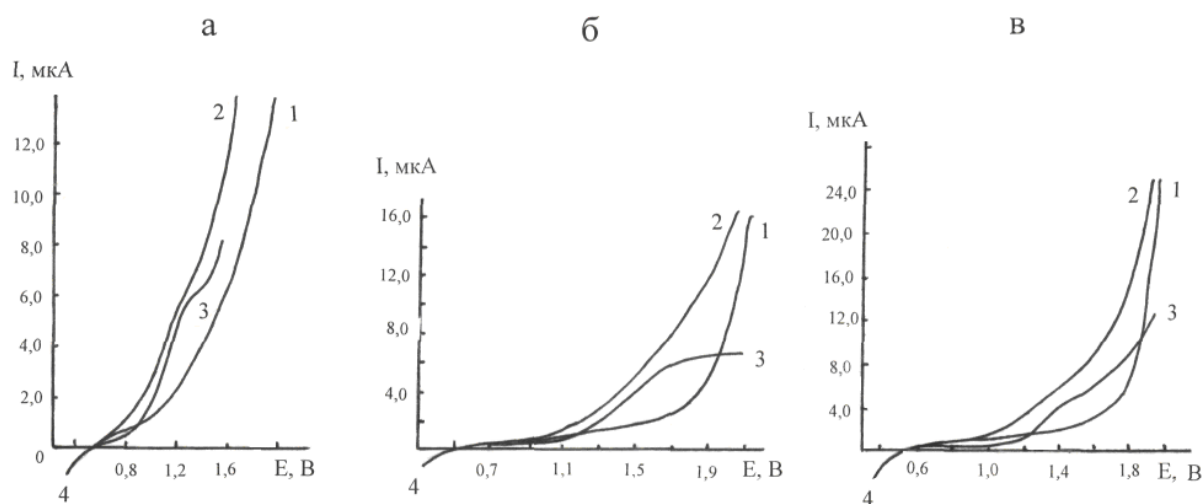


Рис. 1. Вольтамперограммы МФКМДЭДТК. ( $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в различных фоновых электролитах в уксусной кислоте: а) 0,25 М ацетат калия; б) 0,20 М перхлорат лития; в) 0,15 М нитрат лития; 1 – ток фона, 2 – волна реагента, неисправленная на ток фона, 3 – волна реагента, исправленная

на ток фона, 4 – волна восстановления кислорода.

Принимая во внимание вольтамперометрическое поведение всех компонентов реакции образования комплексоната ртути (II), можно заключить, что амперометрическое титрование ртути



(II) следует проводить при потенциале полуволне в пределах  $E_{1/2}=0,80-0,90$  В. В таких условиях до точки эквивалентности индикаторный ток будет обусловлен одновременным восстановлением титруемых ионов ртути (II) на катоде и окислением образующегося комплексоната ртути (II) на аноде. Поскольку при этом концентрация ртути (II) будет непрерывно падать от своего начального до практически нулевого

значения, а концентрация комплексоната ртути (II), наоборот, увеличиваться, то индикаторный ток будет сначала расти до некоторого максимального значения, достигаемого в момент оттитровывания примерно половины всей ртути (II), а затем падать до наблюдаться непрерывно растущий ток, обусловленный восстановлением комплексоната ртути (II) на катоде и окислением свободного МФКМДЭДТК на аноде.

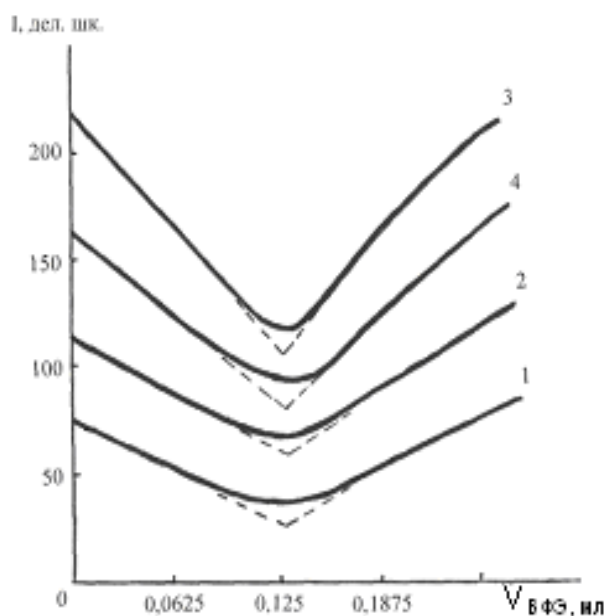


Рис.2. Кривые АТ Hg(II) раствором МФКМДЭДТК в присутствии различных концентраций  $\text{LiClO}_4$  в смеси  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CHCl}_3$  (1:1).

Содержание  $\text{LiClO}_4$ , моль/л:

1 – 0,031; 2 – 0,062;

3 – 0,125; 4 – 0,250.

Опыты полностью подтвердили это предложение. При титровании ртути (II) на фоне 0,125 М  $\text{LiClO}_4$  получается достаточно четкая кривая титрования (рис.2) вышеописанной формы. Плавное закругление кривой в окрестности конечной точки титрования свидетельствует о несколько меньшей прочности комплексоната ртути (II) в среде

ДМСО по сравнению с его прочностью в воде. Конечная точка титрования, определяемая общепринятым графическим способом, отвечает образованию нормального комплекса ртути (II) с МФКМДЭДТК с соотношением ртути (II): МФКМДЭДТК = 1:1. В отличие от растворов, содержащих в качестве фона перхлорат лития, растворы



нитрата ртути (II) на фоне ацетата натрия и уксусной кислоты титруются гораздо хуже: кривая титрования получается менее четкой и резко возрастает время достижения

равновесия после каждого добавления титранта. Это объясняется способностью ртути (II) образовывать весьма прочные комплексы с ацетат-ионами.

Таблица

**Результаты амперометрического титрования ртути (II) 0,005 М раствором МФКМДЭДТК в ДМСО**

( $E_{1/2}=0,85$  В;  $V_{\text{общ}}=10,0$  мл; фон- 0,125 М  $\text{LiClO}_4$ )

Введено Hg (II), мкг	Найдено Me, мкг ( $P = 0,95; \bar{x} \pm \Delta X$ )	n	S	$S_r$
25,48	25,43±0,52	3	0,21	0,008
50,96	51,23±0,27	3	0,11	0,002
101,9	101,4±0,54	4	0,34	0,003
231,4	234,0±0,41	4	0,26	0,001
462,7	462,8±0,90	3	0,36	0,001

С целью оценки воспроизводимости и правильности разрабатываемой методики были оттитрованы различные количества ртути (II) на фоне 0,1 М перхлората лития с 3-х кратным повторением каждого определения. Результаты титрований ртути (II) стандартным раствором МФКМДЭДТК приведены в таблице. Разность между взятым и найденным количествами ртути (II) во

всех случаях не выходят за пределы доверительного интервала, что свидетельствует об отсутствии систематических ошибок.

Амперометрическое титрование ртути (II) раствором МФКМДЭДТК может найти применение при анализе некоторых красок, фармацевтических и парфюмерных ртутьсодержащих препаратов, плохо растворимых в воде.

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Геворгян А.М., Хадеев В.А. Растворимость и полярографическое поведение комплексона III на платиновом микроаноме в среде безводной уксусной кислоты. Доклады АН УзССР, 1973, т.12, с 22.
2. Геворгян А.М., Талипов Ш.Т., Хадеев В.А. Биамперометрическое титрование цинка, индия и меди комплексом III в неводной среде. Заводск. лаборатория, 1976, т.42, с.646.



3. Геворгян А.М., Хадеев В.А., Костылев В.С. Вольтамперное поведение ЭДТА на платиновом микроаноме в среде пропилового спирта. Доклады АН УзССР, 1979, т.3, с 48.
4. Геворгян А.М., Хадеев В.А., Костылев В.С. ЭДТА – аналитический реагент кальция и магния в неводной амперометрии. Доклады АН УзССР, 1979, т.5, с 49.
5. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. М.: Химия. 1979. 237 с.
6. Геворгян А.М., Рахматов Х.Б., Сирлибаев Т.С., Цагараев Э.Г. Амперометрическое титрование в неводных средах. Ташкент: Изд-во ТашГУ. Часть 2. 1993. 135 с.
7. Геворгян А.М., Матмуратов Ш.А., Калядин В.Г. Неводное амперометрическое определение ртути(II) феноксивинилом // Тез. докл. международ. конф., посвящённой 100-летию академика О.А. Сонгиной. – Алматы. 2001. с.44.