



УДК 543.25:541.8

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

<https://doi.org/10.5281/zenodo.1761888>**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 ртутти(II) с двумя индикаторными электродами стандартным раствором МФКМДЭДТК в среде ДМСО.

КЛЮЧЕВЫЕ**СЛОВА:**

ртуть

(II),

4

метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбамат, раствор, перхлорат лия, н-пропанол, диметилсульфоксид, микродисковый электрод, индикаторный электрод, потенциональная полуволна, деполяризатор, фоновые электролиты

**SIMOB (II) NI MFKMDEDTK ERITMASI BILAN DIMETILSULFOKSID
MUHITIDA AMPEROMETRIK 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'lqin balandligini komplekslon 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 komplers hosil qiladi. Rangli metallurgiya va neftgazkimyo korxonalarining oqova suvlari tarkibidagi simob (II) 0,25-90,0 mkg/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'lqin, depolyazator, fon elektrolitlar.



AMPEROMETRIC TITRATION OF MERCURY (II) WITH MPCMDEDTC SOLUTION IN DIMETILSULPHOXIDE

ABSTRACT: The article the voltammetric behavior of 4-metoksifенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбомат (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_4 solution to form a distinct anodic wave with $E_{1/2} = 0,85$ V, the wave height being changed proportionally to depolarizer 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-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбомат, раствор, перхлората лития, н-пропанол, диметилсульфолсид, микродисковый электрод, индикаторный электрод, потенциалная 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-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбомата (МФКМДЭДТК) в среде неводных растворителей, обладающих кислотно-основными свойствами.

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

диметилсульфоксида (ДМСО), проявляющего слабо выраженные 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_4 ; 7,5% -ный CH_3COONa и CH_3COOH) 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.

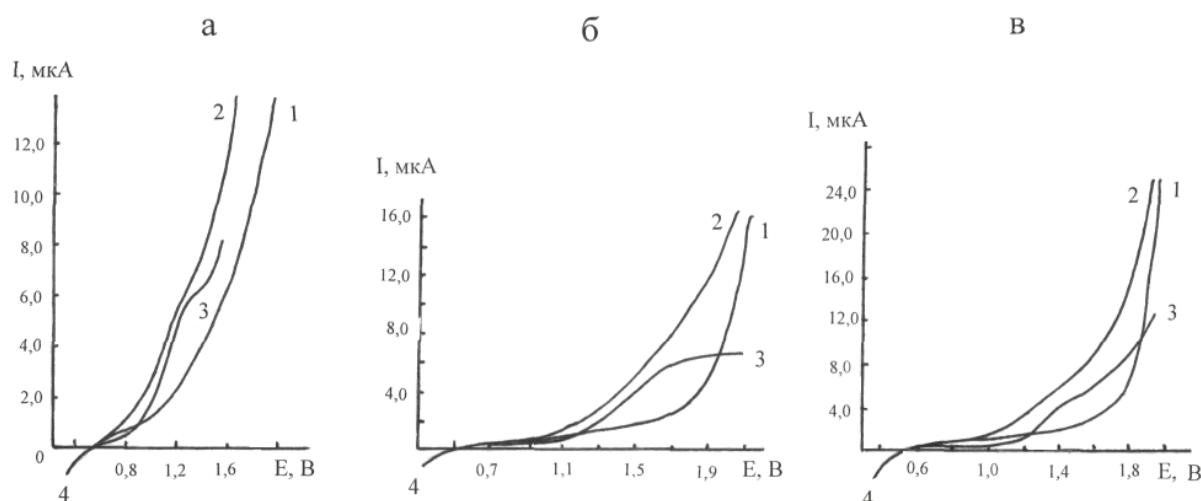


Рис. 1. Вольтамперограммы МФКМДЭДТК. ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в различных фоновых электролитах в уксусной кислоте: а) 0,25 М ацетат калия; б) 0,20 М перхлорат лития; в) 0,15 М нитрат лития; 1 – ток фона, 2 – волна реагента, неисправленная на ток фона, 3 – волна реагента, исправленная

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.

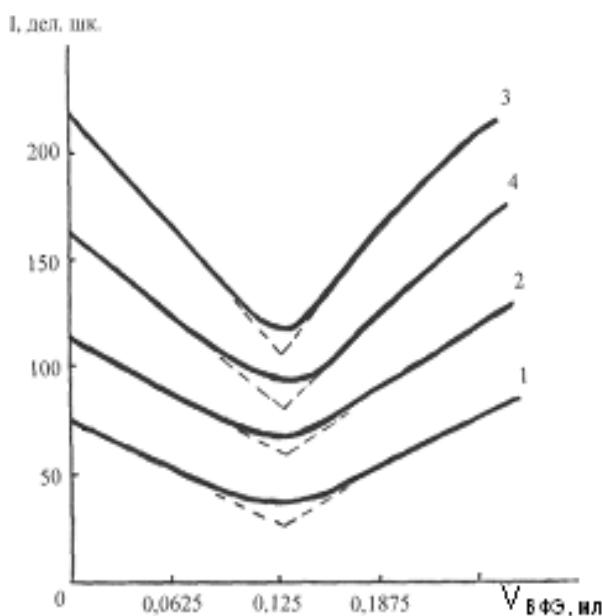


Рис.2. Кривые АТ Hg(II) раствором МФКМДЭДТК в присутствии различных концентраций LiClO_4 в смеси CH_3COOH и CHCl_3 (1:1).

Содержание 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 M 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

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 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 \pm 0,52	3	0,21	0,008
50,96	51,23 \pm 0,27	3	0,11	0,002
101,9	101,4 \pm 0,54	4	0,34	0,003
231,4	234,0 \pm 0,41	4	0,26	0,001
462,7	462,8 \pm 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

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

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:

- Геворгян А.М., Хадеев В.А. Растворимость и полярографическое поведение комплексона III на платиновом микроаноде в среде безводной уксусной кислоты. Доклады АН УзССР, 1973, т.12, с 22.
- Геворгян А.М., Талипов Ш.Т., Хадеев В.А. Биамперометрическое титрование цинка, индия и меди комплексоном 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 микроаноде 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.