

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **56, №1–2, 2003** Химический журнал Армении

УДК 543.5 + 688.8

**АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ПЕРРЕНАТ-ИОНА
ОСНОВНЫМ ОРГАНИЧЕСКИМ КРАСИТЕЛЕМ – САФРАНИНОМ Т Т**

Ս. Ա. ԴՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ, Տ. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Դ. Դ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ և Ա. Դ. ԽԱՇԱՏՐՅԱՆ

Ереванский государственный университет

Институт геологических наук НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 17 VII 2000

Методом амперометрического титрования исследовано взаимодействие перренат-иона с основным органическим красителем – сафранином Т. Титрование проведено по току восстановления красителя на платиновом индикаторном электроде при 0-0,2 В. Установлено, что полное завершение химической реакции наблюдается при мольном соотношении реагирующих компонентов 1:1. Оптимальная для протекания реакции определения рения кислотность соответствует 0,1-1,0 М растворам фосфорной кислоты. Подчиняемость основному закону амперометрии наблюдается в интервале концентраций растворов Re (VII) $4 \cdot 10^{-3}$ - $4 \cdot 10^{-4}$ М. Изучено влияние некоторых сопутствующих ионов.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Амперометрические методы определения рения малочисленны и в основном трудоемки, что является следствием низкого значения нормального потенциала в реакциях окисления-восстановления Re (VII). Кроме этого, для перренат-иона не характерны реакции осадкообразования [1]. Реакция восстановления лежит в основе метода определения Re (VII) α - и β -нафтиламинами [2]. При этом используются ртутные капельные электроды, что вызывает определенные трудности. Из вышеизложенного становится ясным, что разработка новых методов амперометрического титрования Re (VII) является актуальной задачей. Весьма значительное место в аналитической химии рения занимают экстракционно-фотометрические методы определения с использованием органических основных красителей [3]. Между тем, основные органические красители с успехом применяются также и для амперометрического определения ряда элементов, с которыми в водных растворах образуют труднорастворимые осадки [4].

В литературе отсутствуют данные об использовании органических основных красителей для амперометрического определения Re (VII). Настоящее со-

общение посвящено разработке метода амперометрического определения рения (VII) основным органическим красителем – сафранином Т.

Экспериментальная часть

Стандартный раствор рения (VII) готовили растворением навески перрената калия квалификации «ч.д.а» в дистиллированной воде. Рабочий раствор сафранина Т готовили по точной навеске препарата фирмы «Lachema» (Словакия), растворением в дистиллированной воде, рабочий раствор молибдена (VI) готовили растворением молибденовой кислоты квалификации «ч.д.а» в растворе гидроксида натрия с концентрацией 10 моль/л.

Амперометрическое титрование проводили на собранной амперометрической схеме с использованием в качестве индикаторного электрода платиновой проволоки длиной 4 мм, электрод сравнения – ртутьодидный. Перренат-ион на платиновом электроде на фоне минеральных кислот не восстанавливается. Известно, что сафранин Т дает четко выраженную волну восстановления, начиная с 0 до + 0,4 В [5]. Титрование рения (VII) сафранином Т проводили на фоне 0,8 М фосфорной кислоты при $E = 0$ В. Кривая амперометрического титрования имеет λ -образный вид, что согласуется с теми случаями, когда электроактивен реагент.

Визуально при добавлении сафранина Т наблюдается образование осадка темно-красного цвета. Перегиб на кривой титрования отмечается при мольном соотношении $\text{ReO}_4^- : \text{CT} = 1 : 1$, при этом образуется твердофазное соединение, представляющее собой ионный ассоциат.

Было изучено влияние кислотности среды на определение рения. Оказалось, что оптимальная кислотность обеспечивается добавлением 0,1-1,0 М растворов фосфорной кислоты. При титровании растворов рения (VII) различных концентраций на фоне 0,8 М фосфорной кислоты определяли те концентрации, при которых $I_{\text{дифф}} = \text{КС}$. Таковыми являются $4 \cdot 10^{-3}$ - $4 \cdot 10^{-4}$ М растворы Re (VII).

Было изучено также влияние некоторых сопутствующих элементов, таких, как Mo (VI), Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{3+} , на определение микроколичеств рения (VII). Оказалось, что титрованию $4 \cdot 10^{-4}$ М растворов Re (VII) не мешают тысячекратные количества Ni^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , а также Fe^{3+} в присутствии фторид-ионов. Определению мешает Mo (VI), который также вступает в аналогичную реакцию осадкообразования с сафранином Т, если его концентрация выше концентрации Re (VII) и Cu^{2+} , дающей катодную волну при 0-0,2 В.

Проведена математическая обработка полученных экспериментальных данных (табл. 1).

Таблица 1

Правильность результатов определения Re (VII) сафранином Т;(P = 0,95; n = 5, V = 25 мл, $t_{\alpha} = 2,78$).

Взято Re (VII), мг/мл	Найдено Re (VII), мг/мл	S	$C \pm$ $t_{\alpha}/\sqrt{n}$	$S_r, \%$
0,0744	0,07663	$1,98 \cdot 10^{-3}$	$0,07663 \pm 0,00246$	2,58
0,372	0,37620	$2,68 \cdot 10^{-3}$	$0,37620 \pm 0,00333$	0,71
0,744	0,75590	$1,28 \cdot 10^{-2}$	$0,75590 \pm 0,01588$	1,69

 S_r — относительное стандартное отклонение (коэффициент вариации).

Метод апробирован при анализе вод рек Раздан и Дебед.

Ход анализа. К аликвотной части воды (15 мл) добавляют 1,0 мл 0,01 М раствора перрената калия, подкисляют концентрированной фосфорной кислотой таким образом, чтобы конечный раствор имел концентрацию 1,0 М по фосфорной кислоте. Доводят объем раствора до 25,0 мл и титруют раствором сафранина Т с концентрацией 0,01 М при $E = 0$ В (табл. 2).

Таблица 2

**Результаты определения рения (VII) сафранином Т
в речных водах (метод добавок)***

Проба	Сопутствующие элементы, мг/л					Введено Re (VII), мг/мл	Найдено Re (VII), мг/мл	Найдено Re (VII), в пробе, мг/мл
	Mo	Cu	Zn	Pb	Cd			
р. Раздан	0,005	0,0076	не обн.	0,0006	не обн.	0,07440	0,07514	0,00074
р. Дебед	0,014	0,0056	не обн.	0,004	не обн.	0,07440	0,07812	0,00372

* Анализы на Mo (фотометрически роданидным методом), Cu, Zn, Pb, Cd (полярографически трехэлектродным методом с использованием индикаторного графитового электрода выполнены в лаборатории гидрогеохимии Института геологических наук НАН Республики Армения).

Таким образом, предложен новый реагент для амперометрического титрования рения (VII) – сафранин Т.

ՊԵՐՌԵՆԱՏ-ԻՈՆԻ ԱՄՊԵՐՈՉԱՓԱԿԱՆ ՏԻՏՐՈՒՄԸ ՍԱՖՐԱՆԻՆ Տ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՀԻՄՆԱՑԻՆ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹՈՎ

Շ. Ա. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Հ. Հ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ և Հ. Գ.
ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ

Ամպերաչափական տիտրման եղանակով ուսումնասիրվել է պերռենատ-իոնի փոխազդեցությունը սաֆրանին S օրգանական հիմնային ներկանյութի հետ: Հաստատվել է, որ քիմիական ռեակցիայի ավարտը նկատվում է փոխազդող բաղադրամասերի 1:1 մոլային հարաբերության պայմաններում: Միջավայրի օպտիմալ թթվությունը համապատասխանում է 0,1-1,0 Մ ֆոսֆորաթթվական լուծույթների: Ամպերաչափության հիմնական օրենքին ենթարկվելու տիրույթը կազմում է $4 \cdot 10^{-3}$ - $4 \cdot 10^{-4}$ Մ ըստ Re(VII)-ի: Ուսումնասիրվել է ռենիումին ուղեկցող մի շարք տարրերի՝ [Mo (VI), Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, Fe³⁺] ազդեցությունը ռենիումի ամպերաչափական որոշման վրա:

AMPEROMETRIC TITRATION OF PERRHENATE BY SAFRANINE T ORGANIC BASIC DYE

Sh. A. GYULNAZARYAN, S. V. VARDANYAN,
H. H. DARBINYAN and H. G. KHACHATRYAN

Amperometric methods for determination of rhenium are scanty and usually laborious and voluminous. The low level of normal red-ox potential of Re (VII) caused this situation. Elaboration of new methods of amperometric titration of Re (VII) seems to be contemporary and actual problem. Extraction-photometric methods of determination, which use organic basic dyes, take significant place in analytical chemistry of rhenium. Organic basic dyes have been also successfully used for amperometric determination of number of elements, which could form difficultly soluble precipitates with mentioned organic dyes in aqueous solutions. The interaction between perrhenate-ion and safranine T organic basic dye has been studied using the method of amperometric titration. Titration has been carried by dye reduction current on platinum indicator electrode at 0-0,2 V. It has been established that the end of the chemical interaction is observed at 1:1 molar ratio of reacting components. Optimal acidity corresponds to 0,1-1,0 M phosphoric acid solutions. Submission to the amperometry's basic law observed within the $4 \cdot 10^{-3}$ - $4 \cdot 10^{-4}$ mol/l rhenium (VII) concentrations range. Influence of series of elements accompanying rhenium has been studied. The method elaborated has been tested on the water samples of Hrazdan and Debed Rivers using «additions» technique.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. М., Химия, 1979, 235 с.
- [2] Тараян В.М., Вартанян С.В., Шапошникова Г.Н. // ДАН Арм. ССР, 1973, т.56, № 2, с.92.
- [3] Вартанян С.В. Автореф. дисс. «Экстракционно-фотометрическое определение рения некоторыми основными красителями» канд. хим. наук. Ереван, 1970.
- [4] Дарбинян Г.Г. Автореф. дисс. «Применение некоторых органических красителей для амперометрического определения золота (III) и палладия (II) с одним или двумя индикаторными электродами» канд. хим. наук. Ереван, 1999.
- [5] Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. // Уч. зап. ЕГУ, 1998, № 1, с.100.