

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №5, 2007 Химический журнал Армении

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 513.7+546.49

**АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ(II) ТИАЗИНОВЫМИ
КРАСИТЕЛЯМИ ТРИМЕТИЛТИОНИНОМ
И ТЕТРАМЕТИЛТИОНИНОМ**

Г. Г. ДАРБИНЯН, Ш. С. ЗАКАРЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Институт геологических наук НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 28 VI 2007

Методом амперометрического титрования изучено взаимодействие бромидного ацидокомплекса ртути(II) с тиазиновыми красителями триметилтионином (ТрМТ) и тетраметилтионином (ТМТ). Показано, что реакционноспособным является бромидный комплекс $[HgBr_3]^-$. Оптимальные условия протекания химической реакции: концентрация раствора бромида калия 0,05-0,20 *моль/л*, концентрации растворов серной и азотной кислот 0,1-1,0 *моль/л*. Электрохимические процессы: восстановление на катоде ионов ртути(II) или ТМТ (ТрМТ). Перегиб на кривых амперометрического титрования соответствует мольному соотношению реагирующих компонентов 1:1. Титрование возможно проводить при $E = 0,2$ В, по току восстановления ртути (II) и реагентов. Линейная зависимость между концентрацией ртути(II) и диффузионным током наблюдается в пределах $1,6 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-5}$ М в случае применения ТМТ и $8,0 \cdot 10^{-4} - 8,0 \cdot 10^{-5}$ М при использовании ТрМТ.

На основании полученных данных разработан и применен для определения ртути (II) в стандартных образцах медно-цинковой руды РУС-1 и медно-колчеданной руды РУС-2 метод амперометрического титрования. Относительная погрешность определения составляет 6,25 (ТМТ) и 4,65% (ТрМТ).

Библ. ссылок 13.

Ртуть является одним наиболее опасным из токсичных металлов [1]. Особое внимание токсикологов и экспертов по качеству пищевых продуктов во всем мире сосредоточено на этом металле. Всемирной организацией здравоохранения в 1994 г. приняты предельно допустимые концентрации ртути в почве – 2,1 *мг/кг*, в воде – 0,0005 *мг/л*, в воздухе – 0,01

мг/м³. Предельно допустимая концентрация ртути в воздухе населенных мест равна 0,0003 мг/м³ [2].

Разработан метод определения следовых количеств органических и неорганических соединений ртути в природных водах [3].

Метод атомно-флуоресцентной спектроскопии применен для определения следовых количеств ртути в медузах [4].

На основе квадрата разработан хромогенный хемосенсор для обнаружения ртути в водной среде. Метод является высокоселективным, возможно обнаружение наномолекулярных концентраций ртути [5].

Катионные красители широко применяются для экстракционно-фотометрического определения ртути [6].

Разработаны экстракционно-фотометрические методы определения ртути с использованием в качестве реагента бриллиантового зеленого. При этом реакционноспособными оказались галогенидные (хлоридные и бромидные) комплексы ртути(II) [7, 8].

ТрМТ и ТМТ также реагируют с анионным комплексом ртути(II) с образованием ионных ассоциатов [9, 10]. Несмотря на высокую чувствительность экстракционно-фотометрические методы обладают, на наш взгляд, некоторыми недостатками: в качестве экстрагентов применяются дорогостоящие и ядовитые вещества (бензол, толуол, дихлорэтан и др.), весьма ограничены интервалы оптимальной кислотности и определяемых концентраций. Между тем, известно, что в водных растворах галогенидные комплексы золота, платины и палладия при взаимодействии с рядом красителей (ТрМТ, ТМТ, диметилтионин, толуидиновый голубой, сафранин Т) образуют так называемые «твердофазные» соединения, выпадающие в осадок [11].

Что касается амперометрического определения ртути(II) с применением красителей, то литературные данные об этом отсутствуют. Исходя из вышеуказанного и учитывая преимущества амперометрического метода (простота схемы титрования, возможность работы с водными растворами, использование электрохимических свойств компонентов химической реакции), целью настоящей работы поставили изучить взаимодействие ртути(II) с тиазиновыми красителями, а именно, с ТрМТ, ТМТ, и разработать амперометрический метод ее определения.

Экспериментальная часть

Раствор меркуронитрата готовили согласно методике [12], растворяя металлическую ртуть в избытке азотной кислоты на водяной бане при 70-80°C. Рабочие растворы ТрМТ и ТМТ готовили растворением точно взятой навески препаратов в горячей дистиллированной воде. Использовались растворы хлорида натрия и бромида калия различных концентраций квалификации «ч.д.а.».

В качестве индикаторного электрода при титровании применен платиновый микроэлектрод ($l = 4$ мм). Электрод сравнения – ртуть-йодидный ($E = 0,02$ В).

На платиновом электроде наблюдается волна восстановления ртути(II) при $E = 0,4-0,0$ В. Что касается электрохимического поведения ТрМТ и ТМТ, то на фоне хлорида калия отмечается как их восстановление, так и окисление. На фоне бромида калия анодная волна бромид-иона делает невозможным использование волны окисления реагентов. Следовательно, титрование ртути (II) в виде бромидного комплекса возможно только по току восстановления ртути (II) и реагентов при $E = +0,2$ В. Предварительными опытами было выяснено, что в присутствии хлорида калия реакция хлоридного комплекса ртути(II) с ТМТ и ТрМТ не протекает, осадок не образуется. Реакционноспособным оказался лишь бромидный комплекс ртути(II). Для выявления оптимальной концентрации бромид-иона амперометрическое титрование проводили при его различных концентрациях. Выяснилось, что таковыми являются 0,05-0,2 М растворы. Кривые амперометрического титрования имеют V-образный вид, что наблюдается в тех случаях, когда электрохимическую активность проявляют как определяемый ион, так и реагент. Перегиб на кривой титрования очень четкий и соответствует мольному отношению $[\text{HgBr}_3]^- : \text{TMT}^+(\text{ТрМТ})^+ = 1:1$. Как известно, галогенидные комплексы ртути могут иметь состав $[\text{HgHal}_3]^-$ или $[\text{HgHal}_4]^{2-}$. Вышеупомянутое соотношение реагирующих компонентов, равное 1:1, свидетельствует о том, что состав «твердофазного» соединения соответствует формулам $[\text{HgBr}_3]\text{TMT}$ и $[\text{HgBr}_3]\text{ТрМТ}$.

Изучение влияния кислотности показало, что как вид кривой, так и вышеприведенное соотношение реагирующих компонентов не меняется в интервале кислотности 0,1-1,0 М по серной и азотной кислотам.

Следующим этапом исследований было выявление концентраций ртути(II), подчиняющихся основному закону амперометрии. С этой целью при оптимальных концентрациях кислотности и бромид-иона титровали растворы ртути(II) с различной концентрацией. Выяснилось, что линейная зависимость между концентрацией ртути(II) и диффузионным током сохраняется в пределах $8,0 \cdot 10^{-4} - 8,0 \cdot 10^{-5}$ М (84,08-8,48 мг/мл) (ТрМТ) и $1,6 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-5}$ М (0,32-0,004 мг/мл) (ТМТ). Обращает на себя внимание узость интервала в первом случае, что может быть объяснено большей растворимостью осадка $[\text{HgBr}_3]\text{ТрМТ}$.

На основании полученных данных проведено амперометрическое определение ртути в стандартных образцах медно-цинковой руды РУС-1 и медно-колчеданной руды РУС-2, где количество ртути 0,016 и 0,043, соответственно.

Ход анализа. Разложение проводили серной кислотой в присутствии селитры [13]. С этой целью навеску руды 10,0 г помещают в колбу из жаростойкого стекла емкостью 250-500 мл, прикрытую воронкой, приливают 35 мл концентрированной серной кислоты и через некоторое время 4 г нитрата калия. Нагревают на закрытом пламени до полного растворения киновари. По охлаждении осторожно приливают 100 мл воды и кипятят до полного растворения основных солей. Раствор нейтрализуют добавлением аммиака до слабого запаха (рН 6-7), отфильтровывают и доводят объем дистиллированной водой до метки (50 мл). К

аликвотной части полученного раствора добавляют бромистый калий до получения 0,05 *M* раствора, создают оптимальную кислотность и титруют рабочим раствором $1 \cdot 10^{-2}$ *M* ТМТ (РУС-1) и ТрМТ (РУС-2). В первом случае при содержании ртути 0,016% найдено 0,017%, во втором случае при содержании ртути 0,043% найдено 0,045%. Соответствующие относительные ошибки определения равны 6,25 и 4,65%, что находится в допустимых пределах. Вышеупомянутое подтверждает воспроизводимость и селективность данной методики.

ՍՆՆԻԿ(II)-Ի ԱՄՊԵՐՈՉԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼԹԻՈՆԻՆ ԵՎ ՏՐԻՄԵԹԻԼԹԻՈՆԻՆ ԹԻԱԶԻՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐՈՎ

Հ. Հ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Շ. Ս. ԶԱԳԱՐՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ամպերաչափական տիտրման եղանակով ուսումնասիրվել է սնդիկ(II)-ի բրոմիդային աղիդրոկոմպլեքսի փոխազդեցությունը թիազինային շարքի ներկանյութերի ներկայացուցիչներ՝ տրիմեթիլթիոնինի (ՏրՄԹ) և տետրամեթիլթիոնինի (ՏՄԹ) հետ: Ցույց է տրվել, որ ռեակցիոնունակ է $[HgBr_3]^-$ բրոմիդային կոմպլեքսը: Քիմիական ռեակցիայի ընթացքի համար առավել օպտիմալ պայմաններն են՝ կալիումի բրոմիդի լուծույթի կոնցենտրացիան 0,05-0,20 *mol/l*; ծծմբական և ազոտական թթուների լուծույթների կոնցենտրացիան 0,1-1,0 *mol/l*: Էլեկտրաքիմիական գործընթացներն են՝ կատոդի վրա սնդիկ(II)-ի կամ ՏՄԹ և ՏրՄԹ-ի: Ամպերաչափական տիտրման կորերի վրա կոտրումը համապատասխանում է փոխազդող բաղադրամասերի 1:1 մոլային հարաբերությանը: Տիտրումը հնարավոր է իրականացնել ըստ սնդիկ(II)-ի և ռեազենտների վերականգնման հոսանքի $E = 0,2$ Վ լարման պայմաններում: Սնդիկ(II)-ի կոնցենտրացիայի և դիֆուզիոն հոսանքի միջև գծային կախումը պահպանվում է $1,6 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-5}$ *M* սահմաններում ՏրՄԹ-ի և $8,0 \cdot 10^{-4} - 8,0 \cdot 10^{-5}$ *M* ՏՄԹ-ի կիրառման դեպքում համապատասխանաբար:

Ստացված տվյալների հիման վրա մշակվել է ամպերաչափական տիտրման եղանակ, որը կիրառվել է *РУС-1* պղնձացինկային և *РУС-2* պղնձակոլչեդանային հանքերի ստանդարտ նմուշներում սնդիկ(II)-ի որոշման համար: Որոշման հարաբերական սխալը կազմում է 6,25 (ՏՄԹ) և 4,65% (ՏրՄԹ):

AMPEROMETRIC DETERMINATION OF MERCURY(II) BY MEANS OF TRIMETHYLTHIONINE AND TETRAMETHYLTHIONINE THIAZINIC DYES

H. H. DARBINYAN, Sh. S. ZAQARYAN,
G. N. SHAPOSHNIKOVA and H. G. KHACHATRYAN

An interaction between mercury(II) bromide acidocomplex and trimethylthionine (TrMT) and tetramethylthionine (TMT) thiazinic dyes has been studied by means of amperometric titration method. It has been shown that the reactionable form is $[HgBr_3]^-$ bromide complex. The optimal conditions for occurring the chemical reaction are: concentration of the potassium bromide solution 0,05-0,20 *mol/l*; concentration of the sulfuric and nitric acids 0,1-1,0 *mol/l*. The electrochemical processes are the reducing of the mercury(II) ions or TMT (TrMT) on the catod. The bend on the titration curves corresponds to the 1:1 molar ratio of the interacting components. It is possible to carry the titration under $E = 0,2$ B using the mercury(II) or TMT (TrMT) reducing stream. The linear dependence of the

diffusion stream on the mercury(II) concentration observed within the range $1,6 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-5} M$ and $8,0 \cdot 10^{-4} - 8,0 \cdot 10^{-5} M$ when using TMT or TrMT correspondingly.

An amperometric titration method has been worked out and applied for the quantification of mercury(II) in the PУС-1 copper-zinc and PУС-2 copper-pyrite ores standard samples. The relative standard deviation of the determination is 6,25 (TMT) and 4,65% (TrMT).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Рейли К. Металлические загрязнения пищевых продуктов. М., Агропромиздат, 1985, с.85.
- [2] Беспамятников Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации соединений и элементов в окружающей среде. Л., Химия, 1985, с.42.
- [3] Mothes S., Wannrich R. // ICP Inf. Newslett, 2003, v.29, №6, p.552. РЖХ 05.22-19Г.304.
- [4] Lin Xi-Quang, Yu Hua-Hua. // J. Instrum. Anal., 2004, v.23, №6, p.101, РЖХ 05.13-19Г.210.
- [5] Ros-Lis Jose, Manez Ramon // Inorg. Chem., 2004, v. 43, №17, p.51. РЖХ 05.16-19Г.157.
- [6] Королева Н.В., Зорин А.Д., Калугин А.А. // Материалы и тезисы докладов III региональной научной конференции, Пермь, 2004, с.161, РЖХ 05.14-19Г.139.
- [7] Тараян В.М., Овсепян Е.Н., Каримян Н.С. // Известия вузов, химия и хим. технология, 1973, т.16, №3, с.358.
- [8] Тараян В.М., Овсепян Е.Н., Каримян Н.С. // ДАН АрмССР, 1969, т.49, №5, с.242.
- [9] Тараян В.М., Овсепян Е.Н., Каримян Н.С. // Арм. хим. ж., 1970, т. 23, №7, с.664.
- [10] Тараян В.М., Овсепян Е.Н., Каримян Н.С. // ДАН АрмССР, 1970, т.51, №2, с.96.
- [11] Дарбинян Г.Г. "Применение некоторых органических основных красителей для амперометрического определения золота (III) и палладия (II) с одним и двумя индикаторными электродами" канд. хим. наук. Ереван, 1999, с.101.
- [12] Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М., Химия, 1974, с.307.
- [13] Анализ минерального сырья / под ред. Ю.Н.Книпович и Ю.В.Морачевского. Л., Изд. научно-технической литературы, 1956, с.534.