

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №1-2, 2009 Химический журнал Армении

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 513.7+546.49

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РТУТИ(II)
С АЛЛИЛ- И ФЕНИЛТИОМОЧЕВИНАМИ
И ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В РТУТЬСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЕ**

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

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. Алека Манукяна, 1
Факс: (37410) 570663; E-mail: gold@ysu.am

Поступило 24 VI 2008

Методом амперометрического титрования изучено взаимодействие ртути-иона с аллил- и фенилтиомочевинами. Определение ртути-иона осуществимо при кислотности 0,1-4,0 М по азотной и серной кислотам. Подчиняемость основному закону амперометрии соблюдается в интервале концентраций ртути (II) $4,0 \cdot 10^{-5} - 1,6 \cdot 10^{-3}$ М (0,008-0,32 мг/мл) при использовании аллилтиомочевины и $4,0 \cdot 10^{-5} - 4,0 \cdot 10^{-3}$ М (0,008-0,8 мг/мл) при титровании с помощью фенилтиомочевины. Молярное отношение реагирующих компонентов в обоих случаях $\text{Hg}^{2+} : \text{R} = 1 : 1$. Метод амперометрического титрования ртути-иона с использованием фенилтиомочевины применен для определения ртути в ртутьсодержащей руде.

Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

В аналитической химии ртути значительное место занимают электрохимические методы – кулонометрия, вольт-амперометрия и амперометрическое титрование. При определении ртути в почвах кулонометрическим методом ртуть электрохимически осаждают на пористом электроде с золотым покрытием, а затем осадок гальваностатически растворяют. Предел обнаружения 0,5 мкг/л [1].

Определение ртути в высокотемпературных сверхпроводниковых сплавах проводят методом потенциостатической кулонометрии. Погрешность определения не превышает 0,2% [2].

Метод вольт-амперометрии с использованием графитсодержащих сенсоров использован для определения тяжелых металлов, в том числе и ртути. Время накопления 6-7 мин. Прямая пропорциональная зависимость наблюдается в интервале концентраций ртути(II) $5,0 \cdot 10^{-8}$ – $1,0 \cdot 10^{-6}$ м/дм³ [3]. Для определения ртути в почвах применён тонкопленочный графитсодержащий электрод. Определяемая концентрация $2,0 \cdot 10^{-6}$ – $4,0 \cdot 10^{-5}$ % [4].

Метод инверсионной вольт-амперометрии использован для определения ртути в воздухе. Предложен состав раствора, позволяющий проводить экстракцию ртути из воздуха с накоплением на золотом электроде. Определяемая концентрация ртути до 100 мкг/м³ [5].

Вышеперечисленные методы, обладая довольно высокой чувствительностью, на наш взгляд, не имеют широкого практического применения из-за сложности техники выполнения.

Для амперометрического определения ртути применены йодид калия и большое число органических, в основном, серусодержащих реагентов. Многие из них малодоступны, что ограничивает их применение [6]. Определенный интерес представляет применение производных тиомочевины – аллил- и фенилтиомочевин (АТМ и ФТМ).

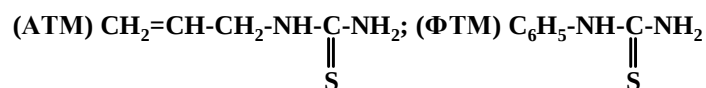
АТМ и ФТМ применены для определения палладия в электролитах палладирования [7]. Что касается взаимодействия АТМ и ФТМ с таким «тиофильным» элементом, каким является ртуть, то литературные данные об этом нам не известны.

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия ртути-иона с АТМ и ФТМ и разработке амперометрического метода определения ртути(II).

Экспериментальная часть

Рабочий раствор меркуринитрата готовили растворением соли в дистиллированной воде с добавлением азотной кислоты. Концентрацию устанавливали при помощи раствора хлорида натрия, приготовленного из фиксаля. Индикатор – дифенилкарбазид.

Растворы АТМ и ФТМ готовили растворением точной навески препарата соответственно в дистиллированной воде или этиловом спирте.

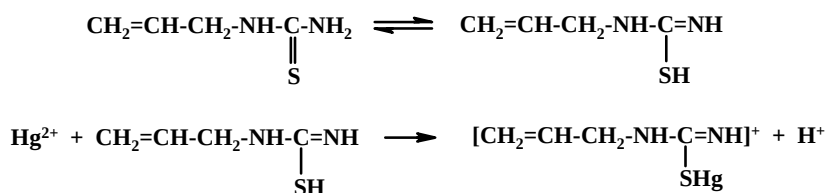


Использовали растворы серной и азотной кислот квалификации «ч.д.а.».

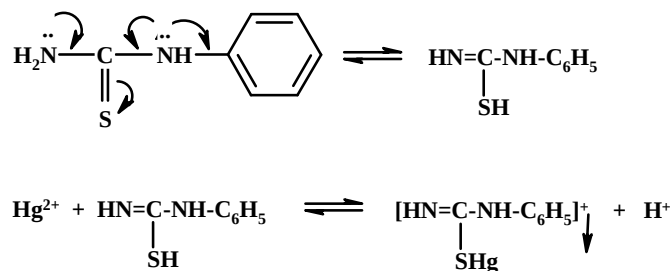
Амперометрическое титрование ртути(II) проводили на собранной амперометрической схеме. Индикаторным электродом служил платиновый микроэлектрод ($l = 4$ мм). Электрод сравнения – ртуть-йодидный ($E = +0,02$ В).

Известно, что ионы Hg^{2+} восстанавливаются на платиновом электроде, начиная с $+0,7$ В, а АТМ окисляется в интервале $+1,0$ – $1,6$ В. Следовательно, амперометрическое титрование возможно как по току восстановления ртути-иона, так и по току окисления АТМ. В дальнейшем выяснилось, что данные, полученные при использовании тока анодного окисления АТМ, плохо воспроизводимы и не могут быть использованы. Известно, что как сера, так и аллильная группа, входящая в состав аллилтиомочевины, могут окисляться на платиновом

Подчиняемость основному закону амперометрии соблюдается в интервале концентраций ртути(II) $4,0 \cdot 10^{-5} - 1,6 \cdot 10^{-3} M$ ($0,008 - 0,32 \text{ мг/мл}$). Во всех случаях мольное отношение реагирующих компонентов $\text{Hg}^{2+}:\text{ATM}=1:1$, что можно представить следующей схемой:



Азот и сера, входящие в состав молекул использованных производных тиомочевины, являются потенциальными донорами. По Полингу, значения электроотрицательности азота и серы равны соответственно 3,0 и 2,6. Таким образом, можно сделать вывод о том, что упомянутые лиганды в комплексах ртути(II) должны координироваться преимущественно посредством атома серы, а не азота.



Полученные экспериментально данные позволили разработать метод амперометрического титрования ртути-ионов с помощью АТМ и ФТМ и применить его для определения ртути в ртутьсодержащей руде РУС-2 (Россия) (табл.).

Состав ртутисодержащей стандартной руды

Образец	Содержание элементов, %								
	As	Ag	Au	Sb	Se	Te	Tl	Hg	Zn
РУС-2	0.35	0.033	0.0006	0.044	0.0048	0.0031	6.3·10 ⁻⁴	0.043	2.2·10 ⁻⁴

Ход анализа. Навеску 10,0 г руды переносят в термостойкую колбу объемом 250 мл. Добавляют 35 мл концентрированной H_2SO_4 , через некоторое время – 4,0 г KNO_3 , и нагревают до полного растворения руды. После охлаждения добавляют 100 мл воды и нагревают до полного растворения основных солей. Раствор нейтрализуют аммиаком до появления слабого запаха (рН 6-7). Фильтруют и переносят в мерную колбу на 100 мл. Аликвотную часть полученного раствора титруют при помощи $1,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора ФТМ при потенциале +0,2 В в оптимальных по кислотности растворах H_2SO_4 .

При содержании ртути в стандартной руде 0,043% определено ($0,040 \pm 0,004\%$). Относительная ошибка определения находится в допустимых пределах и составляет 6,97%.

ԱՆԻԼ- ԵՎ ՖԵՆԻԼԹԻՈՄԻՋԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՀԵՏ ՄՆԴԻԿ(II)-Ի ՓՈԽԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ՆՐԱ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՄՆԴԻԿ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԱՆՔՈՒՄ

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

Ամպերաչափական տիտրման եղանակով ուսումնասիրվել է մերկուրի-իոնի փոխազդեցությունը ալիլ- և ֆենիլթիոմիզանյութերի հետ: Մերկուրի-իոնի որոշումը հնարավոր է իրականացնել ըստ ազոտական և ծծմբական թթուների 0,1-4,0 Մ թթվության տիրույթում:

Ամպերաչափության հիմնական օրենքին ենթարկվելը դիտվում է սնդիկ(II)-ի կոնցենտրացիաների $4,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,6 \cdot 10^{-3}$ Մ ($0,008$ – $0,32$ մգ/մլ) տիրույթում՝ ալիլթիոմիզանյութի օգտագործման դեպքում և $4,0 \cdot 10^{-5}$ – $4,0 \cdot 10^{-3}$ Մ ($0,008$ – $0,8$ մգ/մլ)՝ ֆենիլթիոմիզանյութով տիտրման դեպքում: Փոխազդող բաղադրիչների մոլային հարաբերակցությունը երկու դեպքերում էլ կազմում է $Hg^{2+}:R = 1:1$: Ֆենիլթիոմիզանյութի օգտագործմամբ մերկուրի-իոնի ամպերաչափական տիտրման եղանակը կիրառվել է սնդիկ պարունակող հանքում նրա որոշման համար:

THE INTERACTION OF MERCURY(II) WITH ALLYL- AND PHENYLTHIOUREA AND ITS DETERMINATION IN MERCURY-CONTAINING ORE

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

Yerevan State University
1, Alek Manukian str., Yerevan, 0025, Armenia
Fax: (37410) 570663, E-mail: gold@ysu.am

The interaction of mercury-ion with allyl- and phenylthiourea has been studied by means of amperometric titration method. The determination of mercury-ion is possible to realize within the acidity range 0,1-4,0 *M* by nitric and sulfuric acids.

The conformity with the amperometry basic law adhered within the $4,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,6 \cdot 10^{-3}$ *M* (0,008–0,32 *mg/mL*) mercury(II) concentration when using allylthiourea as reagent and correspondingly $4,0 \cdot 10^{-5}$ – $4,0 \cdot 10^{-3}$ *M* (0,008–0,8 *mg/mL*) in case of titration by phenylthiourea.

The molar ratio of the acting components in both cases is $\text{Hg}^{2+}:\text{R} = 1:1$. The method of potentiometric titration using phenylthiourea has been applied for determination of mercury in ore.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kozakova E., Bodor R., Jursa I. // Chem. Pap., 2000, v. 54, №3, p.144. РЖХ 01.16.-19Г.202.
- [2] Денисова А.Е., Кабанова О.А. // Зав. лаб., 2000, т. 66, №11, с. 15. РЖХ 01.24.-19Г.151.
- [3] Курбатов Д.И., Булдакова Л. Ю.Пичугина // Зав. лаб., 2004, т. 70, №2, с. 8.
- [4] Стожко Н.Ю., Колядина Л.И., Шалыгина Ж.В., Комышов В.М., Брайнина Х.З. // Зав. лаб., 2003, т. 69, №7, с. 10. РЖХ 04.04.-19Г.224.
- [5] Аверяскина Е.О., Ермаков С.С., Москвин Л.Н. // Тезисы докладов Пятой Всероссийской научной конференции по анализу объектов окружающей среды “Экоаналитика”, Санкт-Петербург, 2003, с. 155. РЖХ 04.06-19Г.226.
- [6] Сонгина О.А., Захаров В.А. // Амперометрическое титрование. М., Химия, 1979, с. 239
- [7] Мкртчян А.Р. Автореф. дисс. "Определение микроколичеств палладия(II) серосодержащими реагентами" канд. хим. наук. Ереван, 2007, 20 с.