

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 63, №1, 2010 Химический журнал Армении

УДК 543.257.5+5546.655.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕРИЯ(IV)  
С ФЕНИЛТИОМОЧЕВИНОЙ МЕТОДАМИ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ, СПЕКТРОФО-  
ТОМЕТРИИ И АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО  
ТИТРОВАНИЯ

Г. Г. ДАРБИНЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА и А. Г. ХАЧАТРЯН

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

Поступило 22 IX 2009

Изучено взаимодействие церия(IV) с фенилтиомочевинной методами потенциометрии, спектрофотометрии и амперометрического титрования с одним и двумя поляризованными электродами. Мольное соотношение реагирующих компонентов  $\text{Ce(IV)} : \text{ФТМ} = 2 : 1$ . Интервал оптимальной кислотности по серной кислоте 0,1-5,0 М. Подчиняемость основному закону амперометрии при  $E = +0,2 \text{ В}$  и  $E = +1,2 \text{ В}$  наблюдается соответственно в пределах  $1,2 \cdot 10^{-5} - 7,25 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  (0,0168 – 1,0158 мг/мл) и  $1,2 \cdot 10^{-5} - 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$  (0,0168 – 0,042 мг/мл). Титрование с применением двух поляризованных электродов повышает чувствительность определения.

Рис. 5, библиографические ссылки 8.

Аналитические методы определения церия (IV) основаны на весьма специфичных реакциях окисления-восстановления, т. к. остальные редкоземельные элементы не обладают переменной валентностью. Поскольку система  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  имеет высокий стандартный окислительно-восстановительный потенциал ( $E = +1,4 \text{ В}$ ),  $\text{Ce(IV)}$  легко может быть восстановлен различными восстановителями, такими, как мышьяковистая кислота, ёодид, перекись водорода и др. [1]. Перечисленные реагенты обладают некоторыми недостатками, вследствие чего их применение ограничено. Для амперометрического определения  $\text{Ce(IV)}$  предложены также соли ртути(I), растворы которых устойчивы [2], нафтиламин [3], цистеин [4].

Предложено инверсионно-вольтамперометрическое определение церия, европия и иттербия в диапазоне содержания  $10^{-6}-10^{-3} \text{ М}$  на поверхности «твердопастового» графитового электрода [5]. Изучено инверсионно-вольтамперометрическое поведение церия(IV) на твердом электроде из фосфатного электролита [6]. «Твердопастовый» графитовый электрод предложен для

исследования процессов разряда – ионизации церия [7]. Применение этих методов, не обладающих к тому же особой чувствительностью, ограничено техническими трудностями.

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия церия(IV) с фенилтиомочевинной (ФТМ), которая характеризуется рядом ценных химических и электрохимических свойств.

### Экспериментальная часть

Раствор Се(IV) готовили согласно прописи [8]. Рабочий раствор ФТМ готовили растворением точно рассчитанной навески перекристаллизованного препарата в этиловом спирте. Потенциометрическое титрование проводили на рН-метре-милливольтметре “рН-121” с платиновым индикаторным электродом площадью  $1 \text{ см}^2$  и хлорсеребряным электродом сравнения. Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре “СФ-16” при  $\lambda = 340 \text{ нм}$ . Амперометрическое титрование осуществляли с применением платинового индикаторного микроэлектрода ( $l = 4 \text{ мм}$ ) и ртутидодного электрода сравнения ( $E = +0,02 \text{ В}$ ). При “биамперометрическом” титровании использовали два платиновых электрода площадью  $1 \text{ см}^2$ .

Потенциометрическое титрование Се(IV) ФТМ проводили в широком диапазоне кислотности по серной кислоте ( $0,1\text{-}5,0 \text{ М}$ ) (рис.1).

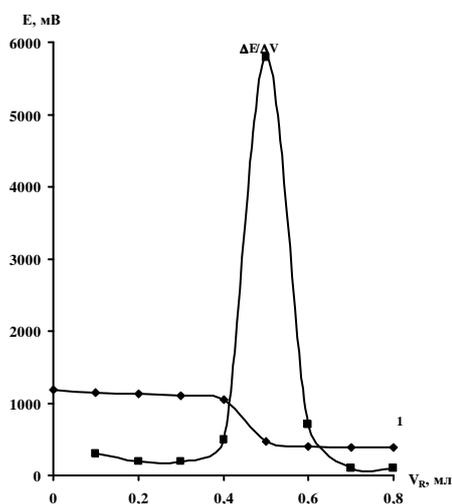
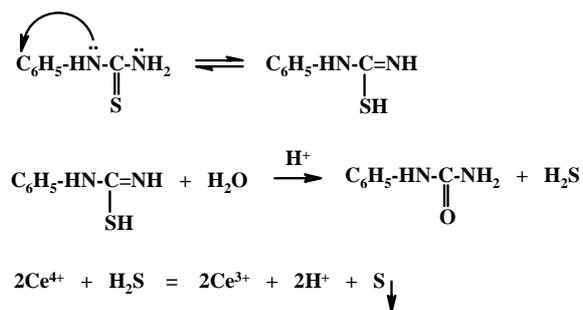


Рис. 1. Потенциометрическое титрование  $5,0 \text{ мл } 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$  Се(IV) при помощи  $1 \cdot 10^{-1} \text{ М}$  ФТМ в присутствии  $1,0 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ .

Скачок потенциала на кривой титрования отмечается при мольном соотношении реагирующих компонентов Се(IV) : ФТМ = 2:1, что можно представить следующими уравнениями:



При добавлении ФТМ к раствору Се(IV) наблюдается обесцвечивание раствора, что было положено в основу спектрофотометрического изучения данного взаимодействия. Была приготовлена серия растворов с постоянной концентрацией Се(IV) и переменной концентрацией ФТМ. Измерение оптической плотности проводили при  $\lambda = 340 \text{ нм}$  (рис. 2).

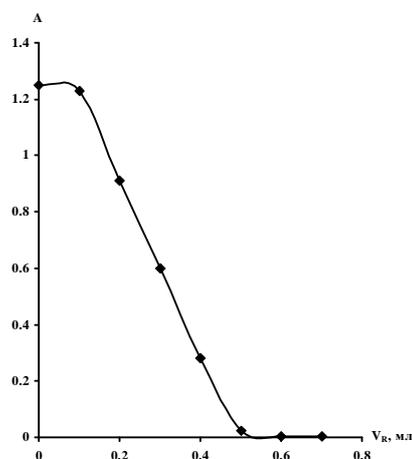


Рис. 2. Спектрофотометрическое титрование 1,0 мл  $7,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  Се(IV) при помощи  $7,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ФТМ ( $l = 2 \text{ см}$ ).

При добавлении ФТМ оптическая плотность, обусловленная Се(IV), уменьшается и при соотношении Се (IV) : ФТМ = 2 : 1 становится равной нулю. Полученные данные совпадают с данными потенциометрического титрования.

Система Се(IV) – ФТМ была изучена также методом амперометрического титрования. Вольт-амперные характеристики взаимодействующих компонентов, снятые на фоне 1,0 M серной кислоты, создают возможность амперометрического определения Се(IV) как по току его восстановления ( $E = +0,2 \text{ В}$ ), так и по току окисления реагента ( $E = +1,2 \text{ В}$ ) (рис. 3).

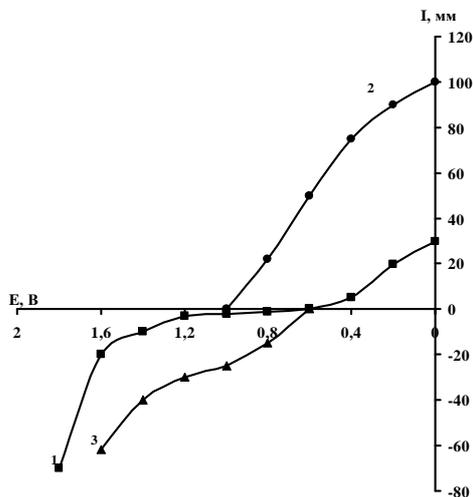


Рис. 3. Вольт-амперные кривые:  
1) фон – 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2) 2,0 мл 7,25 · 10<sup>-3</sup> M Ce(IV), 3) 1,0 мл 7,25 · 10<sup>-3</sup> M ФТМ.

Кривые титрования имеют  $\surd$ - и  $\_$ -образный вид, соответственно, и отмечают завершение химической реакции при мольном соотношении Ce (IV) : ФТМ = 2 : 1. Зависимость диффузионного тока от концентрации Ce(IV) линейна в интервалах  $1,25 \cdot 10^{-5} - 7,25 \cdot 10^{-3} M$  (0,0168 – 1,0158 мг/мл),  $1,25 \cdot 10^{-5} - 3,4 \cdot 10^{-4} M$  (0,0168 – 0,042 мг/мл) при  $E = +0,2 V$  и  $+1,2 V$ , соответственно. Было проведено также «биамперометрическое» титрование Ce(IV) при помощи ФТМ (титрование с применением двух поляризованных электродов). Этот метод заслуживает особого внимания, т. к. весьма прост по аппаратному оформлению, точен и обладает большой чувствительностью (рис. 4,5).

Ток в цепи появляется при одновременном протекании катодного и анодного процессов. Система  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  хорошо обратима со степенью обратимости  $\alpha \approx 0,0 V$ , что делает возможным титрование при  $\Delta E = 0,2 V$ .

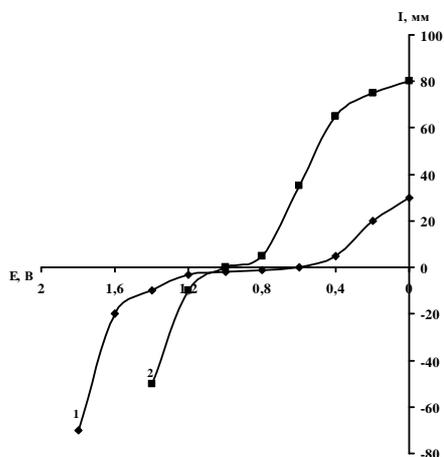


Рис. 4. Смешанная анодно-катодная волна  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ : 1) 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2) 0,5 мл 1,75 · 10<sup>-2</sup> M Ce(IV) + 0,5 мл 1,75 · 10<sup>-2</sup> M Ce(III).

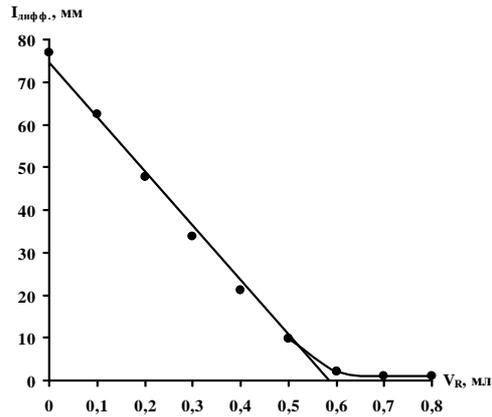


Рис. 5. Кривая «биамперометрического» титрования 1,0 мл  $7,25 \cdot 10^{-3} M$  Ce(IV) при помощи 7,25 ( $10^{-3} M$ ) ФТМ на фоне 1,0 M  $H_2SO_4$ ,  $\Delta E = +0,2 B$ .

Вид кривой обусловлен протеканием следующих процессов: до точки эквивалентности:  $Ce^{4+} + e \rightarrow Ce^{3+}$  (катод);  $Ce^{3+} - e \rightarrow Ce^{4+}$  (анод); после точки эквивалентности: на катоде реакции нет;  $Ce^{3+} - e \rightarrow Ce^{4+}$  (анод).

После конечной точки титрования катодный процесс отсутствует и сила тока становится равной нулю. Нижний предел определения концентрации Ce(IV) по этому варианту  $6 \cdot 10^{-6} M$  (0.00084 мг/мл), что превышает чувствительность определения обычного амперометрического титрования.

В результате проведенных исследований можно предложить ФТМ в качестве нового реагента для определения Ce(IV).

**ՖԵՆԻԼԹԻՈՄԻՉԱՆՅՈՒԹԻ ԵՎ ՑԵՐԻՈՒՄ(IV)-Ի ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՊՈՏԵՆՑԻԱԶԱՓՈՒԹՅԱՆ, ՍՊԵԿՏՐԱԼՈՒՍԱԶԱՓՈՒԹՅԱՆ ԵՎ  
ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ  
ՏԻՏՐՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐՈՎ**

**Հ. Հ. ՂԱՐԲԻՆՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ և Հ. Գ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ**

Հետազոտվել է ֆենիլթիոմիզանյութի (ՖԹՄ) և ցերիում(IV)-ի փոխազդեցությունը պոտենցիաչափության, սպեկտրալուսաչափության, մեկ և երկու բևեռացված էլեկտրոդներով անպերաչափական տիտրման եղանակներով: Փոխազդող բաղադրիչների մոլային հարաբերակցությունը  $Ce(IV) : ՖԹՄ = 2 : 1$  է: Օպտիմալ թթվության տիրույթն ըստ ծծմբական թթվի կազմում է 0,1-5,0  $U$ :  $E = +0,2$  Վ և  $E = +1,2$  Վ պոտենցիալների տակ անպերաչափության հիմնական օրենքին ենթարկվելու տիրույթներն են  $1,2 \cdot 10^{-5} - 7,25 \cdot 10^{-3} U$  (0,0168 – 1,0158 մգ/մլ) և  $1,2 \cdot 10^{-5} - 3,0 \cdot 10^{-4} U$  (0,0168 – 0,042 մգ/մլ), համապատասխանաբար: Երկու բևեռացված էլեկտրոդներով տիտրումը մեծացնում է որոշման զգայությունը:

**INVESTIGATION OF THE INTERACTION BETWEEN CERIUM(IV)  
AND PHENYLTHIOUREA BY MEANS OF THE METHODS OF POTENTIOMETRY,  
SPECTROPHOTOMETRY  
AND AMPEROMETRIC TITRATION**

**H. H. DARBINYAN, G. N. SHAPOSHNIKOVA and H. G. KHACHATRYAN**

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

The interaction between cerium(IV) and phenylthiourea (PTU) has been studied by means of potentiometry, spectrophotometry and amperometric titration using the single and two polarized electrodes methods. Potentiometric titration has been realized using platinum indicator electrode. Measuring of the optical density (absorbance) has been carried at  $\lambda = 320 \text{ nm}$ . Amperometric titration has been carried both using cerium(IV) reducing and PTU oxidation current. The molar ratio between the acting components is  $\text{Ce(IV)} : \text{FTU} = 2 : 1$ . The optimal acidity range by sulfuric acid is 0,1-5,0 M. The conformity to the amperometry main law at  $E = +0,2 \text{ V}$  and  $E = +1,2 \text{ V}$  is observed within  $1,2 \cdot 10^{-5} - 7,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  (0,0168 – 1,0158 mg/ml) and  $1,2 \cdot 10^{-5} - 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  (0,0168 – 0,042 mg/ml) concentration ranges correspondingly. The titration using two polarized electrodes heightens determination sensibility. Cerium(IV) determination limit for this version is  $3,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  (0,00084 mg/ml). A scheme for the interaction between cerium(IV) and PTU has been suggested.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] Берка А., Вултерин Я., Зыка Я. Новые редокс методы в аналитической химии. М., Химия, 1968, с. 317.
- [2] Тараян В.М. Меркуроредуктометрия. Ереван, ЕГУ, 1968, с. 72.
- [3] Вартанян С.В., Тараян В.М. //Арм. хим. ж., 1974, т. 27, №6, с. 469.
- [4] Шапошникова Г.Н., Галфаян Н.Г. //Арм. хим. ж., 1974, т. 27, №5, с. 374.
- [5] Матакова Р.Н., Бадавамова Г.Л., Кенжеханова Ж.Т. // Тезисы докладов VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», 2004, с. 115.
- [6] Бадавамова Г.Л., Салханова С.А. // Тезисы докладов Международной конференции по аналитической химии, г. Алматы, 1998, с.34.
- [7] Матакова Р.Н., Бадавамова Г.Л. //ЖАХ, 1998, № 1, с. 1188.
- [8] Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., Изд. АН СССР, 1962, с. 144.