

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТИОНАЛИДА И ТИОМОЧЕВИНЫ НА ПЛАТИНОВОМ ДИСКОВОМ МИКРОАНОДЕ

Рузметов Учкун Урунбоевич

ассистент, кафедра “Неорганической, аналитической, физической и коллоидной химии”,
 Ташкентской фармацевтической института,
 100015, Узбекистан, г. Ташкент, улица Айбек, 45.
 E-mail: ruib6463@mail.ru

Сманова Зулайхо Асаналиевна

д-р хим. наук, заведующий кафедрой “Аналитическая химия”, Национальный университет Узбекистана,
 100174, Узбекистан, г. Ташкент, улица Университет, 4.
 E-mail: rector@nuu.uz

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF THYONALIDE AND THIOUREA ON THE PLATINUM DISC MICROANODE

Uchkun Ruzmetov

assistant, Department of "Inorganic, analytical, physical and colloidal chemistry", Tashkent Pharmaceutical Institute,
 100015, Uzbekistan, Tashkent, Aibek St., 45.

Zulaiho Smanov

Doctor of Chemical Sciences, Head of the Department of Analytical Chemistry, National University of Uzbekistan,
 100174, Uzbekistan, Tashkent, Universitet St., 4.

АННОТАЦИЯ

Показана возможность определения электрохимического поведения тионалида и тиомочевина на платиновом дисковом микроаноде. Изучено влияние фоновых электролитов и буферных смесей на условия, ход и результаты.

ABSTRACT

The possibility of determining the electrochemical behavior of thionalide and thiourea on a platinum disk microanode is shown. Influence of phone electrolytes and buffer mixtures on the conditions and results of titration was investigated.

Ключевые слова: амперометрическое титрование, электрохимическое поведение, ртути, серебра, палладий, тиомочевина, тионалид, электрод, окисление, восстановление, комплексообразование, точка эквивалентности, конечная точка титрования.

Keywords: amperometrical titration, electrochemical behavior, mercury, silver, palladium, thiourea, thionalid, electrode, oxidation, complex-formation, the point of equivalence, the end point of titration

Во всем мире благородные металлы используют в качестве катализаторов в химической промышленности, автомобилестроении, электротехнике, стоматологии, производстве ювелирных изделий, стекольной промышленности и производстве важных для техники и народного хозяйства микроприборов. В медицине используется Pd для терапии злокачественных опухолей, из платино-иридиевых сплавов изготавливают электрические стимуляторы сердечно-сосудистой деятельности человека; Ag, обладающий бактерицидными свойствами, применяется при кожных заболеваниях, Pd и Ag используются в зубопротезной технике для изготовления протезов и коронок [1, с. 645]. Вместе с благородными металлами часто встречается в реальных объектах и ртуть, которая в количествах, превышающих предельно-допустимые

концентрации (ПДК), является ещё и токсичной. Поэтому и проблема контроля и определения их содержания является актуальной проблемой во всем мире.

Экспериментальная часть

Универсальные буферные смеси готовили смешиванием 0,04 М растворов H_3PO_4 , CH_3COOH и H_3BO_3 с 0,2 М NaOH различного объема [2, с. 230].

Для приготовления 0,03 М раствора ТНЛ брали его навеску 1,629 г и растворяли в 98 % уксусной кислоте, затем ею же доводили общий объем до 250 мл. 0,1 М раствор ТМЧ готовили растворением навески свежеперекристаллизованного препарата (1,829 г) в воде или в 96 %-ном этиловом спирте. Установлено, что 0,005–0,1 М растворы ТНЛ и ТМЧ практически не изменяют своего титра (при условии их хранения в темноте и на холоду) в течение 20-25 сут. [4].

Использованы: иономер универсальный ЭВ-74 и рН-метр рН/мV/TEMP Meter P 25 EcoMet (Ю. Корея).

Реактивы имели квалификации «ос.ч.», «х.ч.» и «ч.д.а.».

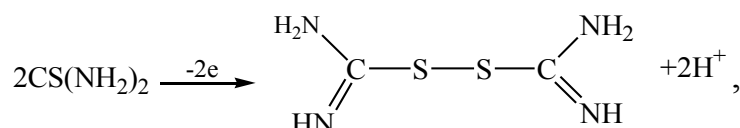
Результаты и их обсуждение

При разработке методик амперометрического титрования ионов ртути, серебра и палладия с одним или двумя твердыми индикаторными электродами в любой (водной, неводной и смешанной) среде необходимо знать особенности вольтамперометрического поведения в используемых средах и на соответствующем электроде не только ионов определяемых металлов, но также и используемого реагента и его металлокомплексов для того, чтобы правильно выбрать

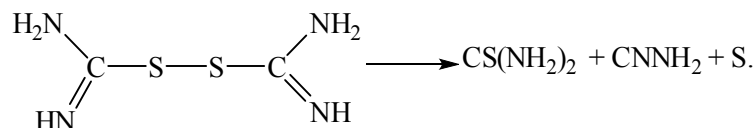
оптимальные условия титрования и разность потенциалов (ΔE) на индикаторных электродах.

Ввиду того, что ТНЛ и ТМЧ в водной средах до сих пор не нашли широкого применения в качестве аналитических титрантов различных катионов при электрохимической индикации КТТ, то с целью использования их в амперометрическом титровании необходимо было прежде всего исследовать их вольтамперное поведение на платиновом микродисковом аноде в присутствии различных по природе и концентрации буферных смесей и фоновых электролитов.

ТМЧ легко окисляется на вращающемся платиновом микроаноме с образованием формамидиндисульфида:



который далее разлагается, давая тиомочевину, цианамид CNNH_2 и элементарную серу:



Окисление ТМЧ на аноде - явление нежелательное, т. к. ведет к его излишнему расходу, загрязнению катодного осадка образующейся элементарной серой и металлом. Чтобы избежать этого по окончании электролиза (анодная поляризация) электрод промывают дистиллированной водой и опускают на 30 сек. в царскую водку, затем ополаскивают дистиллированной водой и опускают на 30 сек. в концентрированную серную кислоту. Полученный с блестящей поверхностью электрод хорошо отмывают дистиллированной водой, после чего он пригоден для последующих измерений и способствует обратному химическому растворению осажденных исследуемых металлов.

Такие исследования были проведены при применении полярографов ПУ-1, ППТ-1 и трехэлектродной ячейки и вращающегося платинового микроанода с диаметром диска 1,0 мм и скоростью его вращения 725 об/мин. Все кривые снимались в направлении возрастающих потенциалов при скорости поляризации микроанода 5 мВ/с. Влияние природы буферных смесей и фоновых электролитов на электроокисление ТНЛ и ТМЧ.

На рисунке 1. приведены вольтамперные кривые ТМЧ на фоне серной кислоты. Окисление ТМЧ (равно как и многих других серосодержащих) начинается практически при одном и том же потенциале - от +0,4 до +0,5 в. Однако, характер полярограммы ТМЧ сильно зависит от направления снятия вольтамперной кривой. При снятии вольтамперных кривых ТМЧ в направлении увеличения положительной поляризации электрода (кривые 1 и 2) на полярограммах наблюдается более или менее резко выраженный

максимум при потенциале около +1,3 В, характерный для тех случаев, когда в окислении участвует кислород поверхностных окислов платины.

При снятии вольтамперных кривых ТМЧ в направлении уменьшения положительной поляризации электрода (кривые 1 и 2) полярограммы имеют несколько иной вид: максимум при +1,3 В исчезает, но зато появляется другой максимум при потенциале от +0,9 до +1,0 В, причем между прямым и обратным ходом поляризационных кривых наблюдается значительная петля гистерезиса.

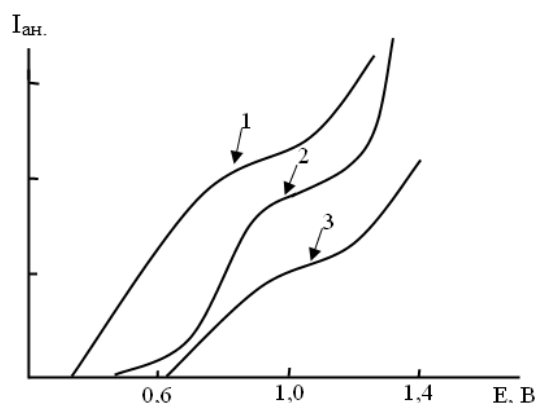


Рисунок 1. Вольтамперные кривые на фоне H_2SO_4 растворов ТМЧ различной концентрации:

- 1-0,5 М
- 2-1,0 М
- 3-1,5 М

ТНЛ окисляется на платиновом вращающемся микроэлектродом с образованием на вольтамперной

кривой одной горизонтальной площадкой в пределах 1,05-1,25 В. Величина диффузионного тока пропорциональна концентрации реагента, что дает возможность проводить амперометрическое титрование исследуемых ионов металлов по анодному току. На рис. 2. приведены вольтамперные кривые титрования растворов ТНЛ различной концентрации на фоне 0,1-1 н серной кислоты; аналогичный вид имеют кривые на фоне азотно- и сернокислых солей калия или аммония с добавлением уксусной кислоты. Титр уксуснокислого раствора ТНЛ практически не изменяется в течение месяца. Лучше всего титрование проходит в сернокислой среде.

Было установлено, что при электроокислении ТНЛ и ТМЧ на платиновом дисковом микроаноме на различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитах и буферных смесях число электроокисления для ТНЛ и ТМЧ равно двум. При этом число электронодонорства изученных реагентов на различных по природе электролитах и изученных средах одинаково.

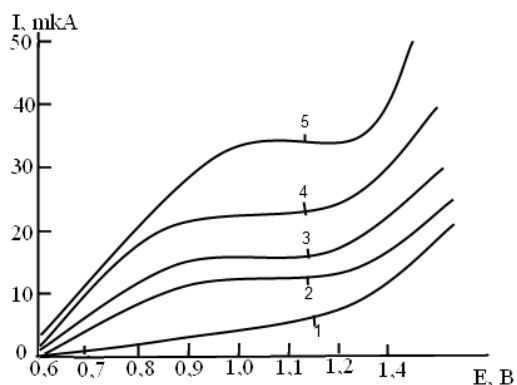
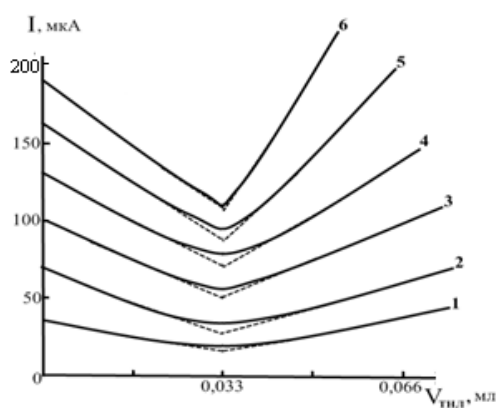
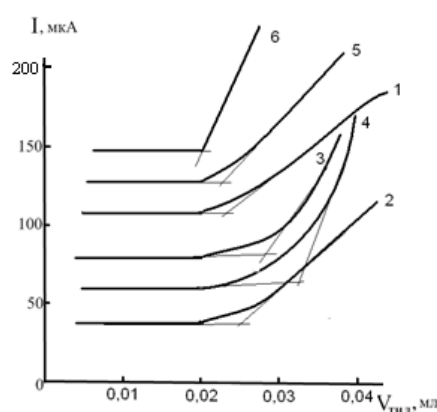


Рисунок 2. Вольтамперные кривые на фоне H_2SO_4 растворов ТНЛ различной концентрации:
 1-ток фона; 2-5- соответственно 0,5; 1,0; 2,0 и $4,0 \cdot 10^{-5}$ М

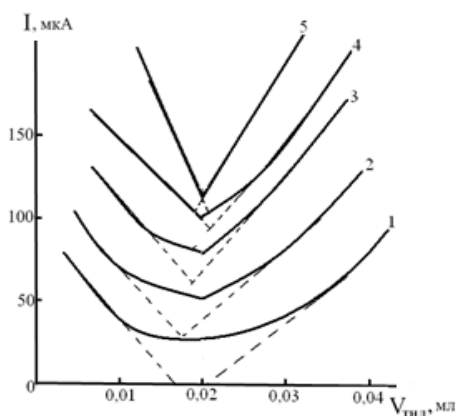
Установлено [3, с. 64], что при титровании ионов исследуемых металлов растворами ТНЛ и ТМЧ образуются высокоустойчивые комплексы в строгом соответствии с, при этом кривые титрования в т.э. имеют резкие изломы (рис.3.).



а



б



с

Рисунок 3. Влияние природы фона и буфера на форму кривых титрования:

- а) Hg(II) раствором ТНЛ,
 б) Ag(I) раствором ТМЧ,
 с) Pd(II) раствором ТНЛ.
 1. Щавелевая кислота (рН 2,20);
 2. Калий виннокислый (рН 1,68);
 3. Аминоуксусная кислота (рН 1,50); 4. Калий цитрат (рН 1,69);
 5. Универсальный буфер (рН 2,62);
 6. Калий фталевокислый. (рН 1,58).

Классические ∇ и $_/_$ – образные формы кривых титрования ионов металлов растворами ТНЛ и ТМЧ объясняются понижением их концентрации в анализируемой пробе по мере титрования, поэтому т.э. определяется как по току восстановления определяемых катионов (нисходящая левая ветвь), так и по повышению содержания титрантов после т.э. (восходящая правая ветвь), поэтому амперометрическое титрование исследованных ионов металлов можно проводить как по току их восстановления, так и по анодному току окисления реагентов.

Кроме того, из используемых фоновых электролитов и буферных смесей лучшим для амперометрического определения Hg(II) раствором тионалида оказался универсальный буфер Бриттона-Робинсона (pH 2,62), а для Pd(II) – калий фталевокислый (pH 1,58). Стандартное отклонение (S_r) во всех случаях не превышало для Hg(II) и Pd(II) 0,042 и 0,062 а для Ag(I) наилучшей оказалась 0,5 М H₂SO₄ ($S_r=0,002$).

Список литературы:

1. Демкин А. М. Определение золота, серебра и меди в сплавах на основе золота с применением потенциостатической кулонометрии // Журн. аналит. химии. - 2004. –Т. 59. № 6. – С. 645-648.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии // М.; Химия, 1979.–480 с.
3. Рузметов У.У. Оптимизация условий амперометрического титрования ртути (II) раствором тионалида // Узб. хим. журн. – 2013. № 4. – С. 63-65.