

Химия

УДК 546.98+543.25

Մ.Տ. ԶԱԽԱՐՅԱՆ, Գ.Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Գ.Ն. ՏԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ, Ա.Գ. ԽԱՇԱՏՐՅԱՆ

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ И АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА(IV) И ТЕЛЛУРА(IV) ФЕНИЛТИОМОЧЕВИНОЙ

Методами спектрофотометрии и амперометрии изучено взаимодействие теллура(IV) с фенилтиомочевинной. Показано, что образуется комплексное соединение при мольном соотношении компонентов 1:4. Выявлены оптимальные условия реакции – кислотность, интервалы подчиняемости основным законам фотометрии и амперометрии. Доказана возможность титрования Se(IV) и Te(IV) при их совместном присутствии. Метод апробирован на стандартных образцах.

В аналитической химии теллура(IV) широко применяются серосодержащие реагенты (тиооксин, ксантогенат, димеркаптопирионы и др.), с которыми теллур(IV) образует комплексные соединения [1]. Разработан метод амперометрического определения теллура(IV) тиомочевинной [2].

Целью данной работы является изучение взаимодействия теллура(IV) с производным тиомочевинной – фенилтиомочевинной (ФТМ).

Экспериментальная часть. Стандартный раствор теллура(IV) готовили растворением элементарного теллура квалификации х.ч. в смеси соляной и азотной кислот при нагревании на водяной бане с последующей денитрацией полученного раствора или растворением оксида теллура(IV) в соляной кислоте. Рабочий раствор фенилтиомочевинной готовили растворением точной навески перекристаллизованного препарата в этаноле.

Оптические плотности растворов измеряли на спектрофотометре СФ-46 в кварцевых кюветах. Амперометрическое титрование проводили с платиновым индикаторным электродом ($l=4\text{мм}$). Электрод сравнения ртутьоридный ($E=+0,02\text{В}$).

Изучение взаимодействия теллура(IV) с ФТМ спектрофотометрическим методом. Измерение оптической плотности растворов проводили в присутствии 5,0М серной кислоты. Полученные данные свидетельствуют, что при взаимодействии теллура(IV) с ФТМ образуется новое индивидуальное химическое соединение комплексного характера с $\lambda_{\text{max}} = 310\text{нм}$ (рис.1).

Для определения стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции взаимодействия теллура(IV) с ФТМ был использован известный метод физико-химического анализа комплексных соединений в растворах – метод молярных отношений (метод насыщения).

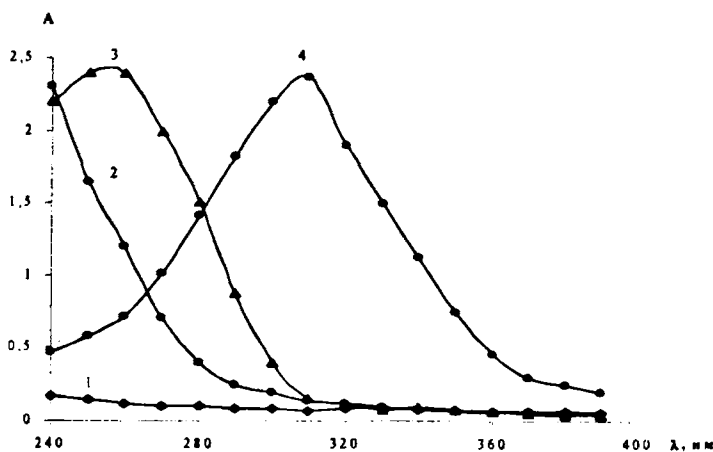
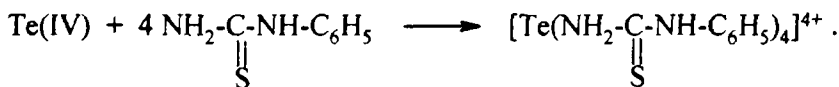


Рис. 1. Спектры светопоглощения: 1 – 5,0M H₂SO₄; 2 – 0,1мл 10⁻¹M Te(IV)+5,0M H₂SO₄; V=10мл; 3 – 0,4мл 10⁻¹M ФТМ+5,0M H₂SO₄; V=10мл; 4 – 0,1мл 10⁻¹M Te(IV)+0,4мл 10⁻¹M ФТМ+5,0M H₂SO₄.

На кривой насыщения, полученной в оптимальных условиях, отмечается перегиб при мольном отношении теллура(IV) к ФТМ=1:4, что совпадает с данными амперометрического титрования.

Таким образом, реакцию взаимодействия можно представить уравнением



Для выяснения оптимальной концентрации кислот измеряли оптические плотности полученного комплексного соединения в зависимости от их концентрации. Выяснилось, что максимальные значения оптической плотности отмечаются при использовании 2–7M растворов соляной и 3–10M растворов серной кислот. В солянокислых растворах оптические плотности неизменны в течение 25 минут.

Подчиняемость основному закону фотометрии (закону Бэра) наблюдается в интервале концентраций теллура(IV) 3,1·10⁻⁶–1,5·10⁻⁴M. Среднее значение молярного коэффициента светопоглощения, рассчитанное из данных градуировочного графика, составляет ε(310)=8,0·10³ моль⁻¹·л·см⁻¹.

Как было показано ранее [3], селен(IV), реагируя с ФТМ, образует комплексное соединение с λ_{max} = 250nm (ε₂₅₀ ≈ 5,5·10³ моль⁻¹·л·см⁻¹) (см. рис. 2).

Таким образом, создается возможность спектрофотометрического определения теллура(IV) в присутствии соизмеримых количеств селена(IV) (табл. 1), а также совместного определения Se(IV) и Te(IV) (табл. 2).

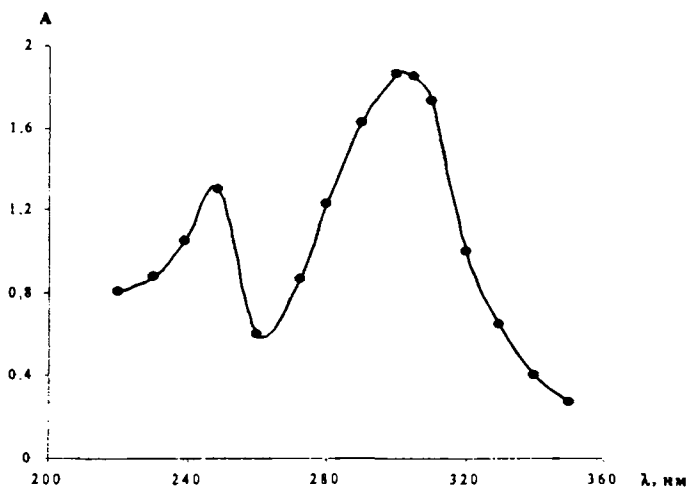


Рис. 2. Спектр светопоглощения смеси ФТМ комплексов селена (0,1мг/мл) и теллура (0,1мг/мл) на фоне 5,0М серной кислоты.

Таблица 1

Спектрофотометрическое определение теллура в присутствии селена

Введено		Найдено теллура(IV), мг/мл	Относительная ошибка, %
селена(IV), мг/мл	теллура(IV), мг/мл		
0,40	1,20	1,24	3,3
0,20	2,00	1,88	6,0
6,00	4,00	3,82	4,5

Как видно из табл. 1, ошибка определения находится в допустимых пределах.

Разработанные методы фотометрического определения селена(IV) и теллура(IV) ФТМ были апробированы на стандартных образцах медно-цинковой и медноколчеданной руд (РУС-1 и РУС-2).

Ход анализа. Навеску 1,0г мелкоизмельченной руды смешивали с шестикратным количеством карбоната натрия и 0,025г нитрата натрия, сплавляли в фарфоровом тигле. Холодный плав выщелачивали водой, отфильтровывали, добавляли соляную кислоту и нагревали при температуре ниже 100°C до полного удаления хлорид-ионов и восстановления Se(VI) и Te(VI) до четырехвалентного состояния [4]. Объем полученного раствора дистиллированной водой доводили до 100мл, к аликвотной части добавляли концентрированную кислоту до достижения концентрации по кислоте

6,0 моль/л, добавляли 4 мл 1,5%-ого спиртового раствора ФТМ и измеряли оптическую плотность при 250 и 310 нм. После чего, используя градуировочные кривые, рассчитывали содержание селена(IV) и теллура(IV). Данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Спектрофотометрическое определение селена и теллура

Стандартный образец	Паспортное содержание, %		Найдено, %	
	Se(IV)	Te(IV)	Se(IV)	Te(IV)
РУС-1	0,0032	0,0047	0,0037	0,0050
РУС-2	0,0048	0,0031	0,0053	0,0037

Изучение реакции взаимодействия теллура(IV) с ФТМ методом амперометрического титрования. Для выбора необходимого оптимального значения потенциала титрования были сняты вольт-амперные кривые теллура(IV) на фоне соляной и серной кислот различной концентрации. С увеличением концентрации соляной кислоты (1,0–7,0 М) волна восстановления теллура(IV) становится более четко выраженной. Ранее было показано [3], что на вольт-амперной кривой ФТМ отмечается волна окисления, что создает возможность проводить амперометрическое титрование по току окисления реагента. Таким образом, амперометрическое титрование было осуществлено в двух вариантах: при $E=0$ (λ -образная кривая) и при $E=1,2B$ ($_$ -образная кривая). И в первом, и во втором случаях перегиб на кривой соответствует мольному отношению теллура(IV) к ФТМ=1:4, что подтверждается данными спектрофотометрического исследования. При титровании теллура(IV) при помощи ФТМ на фоне различных концентраций серной и соляной кислот выяснилось, что как вид кривой, так и затрата ФТМ не меняются в пределах 2,0–15,0 М для серной и 1,0–7,0 М соляной кислот. Более узкий интервал в солянокислых растворах следует объяснить конкурирующим влиянием хлорид-ионов при реакции комплексообразования. В дальнейшем все определения проводили при кислотностях 5,0 М по серной и 3,0 М по соляной кислотам. Подчиняемость основному закону амперометрии отмечается при титровании $4 \cdot 10^{-3}$ – $8 \cdot 10^{-5}$ М теллура(IV) ($E=0$); $4 \cdot 10^{-3}$ – $4 \cdot 10^{-5}$ М теллура(IV) ($E=+1,2B$) на фоне 5,0 М серной кислоты и $4 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-4}$ М теллура(IV) ($E=+1,2B$) на фоне 2,0 М соляной кислоты.

Полученные экспериментальные данные были подвергнуты математической статистической обработке и представлены в табл. 3.

Для выяснения влияния некоторых элементов, сопутствующих теллуру(IV), его раствор с концентрацией $4 \cdot 10^{-3}$ М титровали в солянокислой среде в присутствии ионов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} . Выяснилось, что их десятикратные количества не мешают определению теллура(IV), а мешают равные количества Au^{3+} , Se(VI) и Te(VI), также реагирующие с ФТМ.

Правильность результатов анализа, $t_{\alpha} = 2,78$; $n = 5$

Введено Te(IV), мг/мл	Найдено Te(IV), мг/мл	S	$S_r = (S/C) 100\%$	$\Delta = (t_{\alpha} \cdot S/C)$
0,026	0,027	0,0007	2,59	0,07
0,102	0,102	0,0007	0,70	0,02
0,510	0,512	0,0055	1,08	0,03

Известно, что величина диффузионного тока зависит от концентрации электроактивного вещества. Селен(IV) на платиновом электроде не электроактивен [3]. Это создает возможность дифференциального определения селена(IV) и теллура(IV) при их совместном присутствии. Титрование проводят дважды. В первом случае раствор, содержащий неизвестные концентрации указанных элементов, титруют при $E=0$ и регистрируют затрату ФТМ только на титрование теллура(IV). Второе титрование проводят в тех же условиях при $E=+1,2B$ и определяют суммарное содержание селена(IV) и теллура(IV). Содержание селена рассчитывают по разнице обеих титрований (рис. 3).

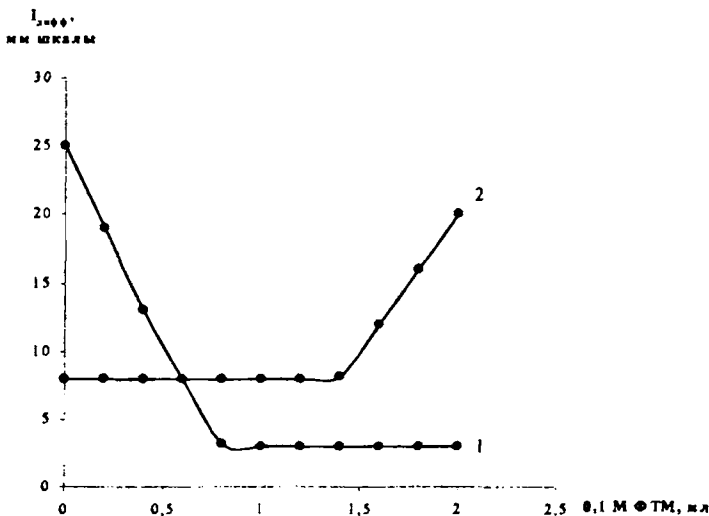


Рис. 3. Амперометрическое титрование 0,2мл 0,1М селена(IV) и 0,2мл 0,1М теллура(IV) на фоне 5,0М серной кислоты: 1) $E=0$; 2) $E=+1,2B$.

Приготовленные из стандартных образцов вышеописанным методом растворы титровали по методу добавок, добавляя селен (IV) и теллур(IV) в различных мольных соотношениях при $E=0$ и $E=+1,2B$ (рис. 3). Данные представлены в табл. 4.

Амперометрическое титрование селена и теллура по методу добавок

[Se(IV)]/Te(IV)	Содержание Se(IV), мг/мл	Найдено Se(IV), мг/мл	Содержание Te(IV), мг/мл	Найдено Te(IV), мг/мл
1 : 1	0,0316	0,0324	0,0510	0,0497
2 : 1	0,0316	0,0324	0,0255	0,0268
4 : 1	0,1264	0,1289	0,0510	0,0497
10 : 1	0,1580	0,1587	0,0255	0,0242
25 : 1	0,1580	0,1659	0,0102	0,0114

Кафедра аналитической химии

Поступила 21.10.2002

ЛИТЕРАТУРА

1. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. М.: Химия, 1979.
2. Закарян Ш.С., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. – Ученые записки ЕГУ, 2001, № 3, с. 78.
3. Закарян Ш.С., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. – Информационные технологии и управление, Ер., 2001, № 3, т. 2, с. 91.
4. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия, 1957, с. 350.

Շ.Ս. ԶԱԶԱՐՅԱՆ, Հ.Հ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Գ.Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ, Հ.Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

ՍԵԼԵՆ(IV)-Ի ԵՎ ԹԵԼՈՒՐ(IV)-Ի ՍՊԵԿՏՐԱԼՈՒՍԱՉԱՓԱԿԱՆ ԵՎ ԱՍՊԵՐԱՉԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՖԵՆԻԼԹԻՈՍԻՉԱՆՅՈՒԹՈՎ

Ամփոփում

Սպեկտրալուսաչափական և ամպերաչափական եղանակներով ուսումնասիրվել է թելուր (IV)-ի փոխազդեցությունը ֆենիլթիոմիզանյութի հետ: Ցույց է տրվել, որ գոյանում է բաղադրամասերի 1:4 մոլային հարաբերությամբ կոմպլեքսային միացություն: Բացահայտվել են ռեակցիայի օպտիմալ պայմանները՝ թթվությունը, լուսաչափության և ամպերաչափության հիմնական օրենքներին ենթարկվելու սահմանները:

Հաստատվել է սելեն(IV)-ի և թելուր(IV)-ի տիտրման հնարավորությունը նրանց համատեղ առկայության դեպքում:

SPECTROPHOTOMETRIC AND AMPEROMETRIC DETERMINATION
OF SELENIUM(IV) AND TELLURIUM(IV) BY USING PHENYLTHIOUREA

Summary

An interaction spectrophotometric between tellurium(IV) with phenylthiourea has been studied by spectrophotometric and amperometric methods. It has been shown that complex compound is formed with 1:4 molar ratio of components. The optimal conditions of the reaction: acidity, ranges of the submitting to the main laws of spectrophotometry and amperometry have been revealed.