

УДК: 543.257.5:546.49

 10.5281/zenodo.11365308

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА РТУТИ (II) СЕРОСОДЕРЖАЩИМ РЕАГЕНТОМ



Рахматов Худоёр

Профессор Каршинского
инженерно-экономического
института, Карши, Узбекистан
ORCID ID 0000-0003-4976-5541



Матмуратов Шавкат

Доцент Ургенчского
государственного университета,
Урганч, Узбекистан
ORCID ID 0000-0002-7828-2656



Сафаров Мегли

Доцент Каршинского
инженерно-экономического
института, Карши, Узбекистан

Аннотация. В статье показана определение константы диссоциации 4-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбамат (МФКМДЭДТК) ($pK_{\text{д}}=2,84$). Реагент проявляет деполаризационные свойства на графитовом электроде в широком диапазоне кислотности фоновых растворов. Линейная зависимость высоты волны от концентрации комплекса соблюдается в интервале от $2,5 \cdot 10^{-6}$ М до $5,0 \cdot 10^{-4}$ М. МФКМДЭДТК образует растворимый комплекс с ртутью (II) с соотношением 1:1 на фонах 0,1 М CH_3COOH , CH_3COOK , KNO_3 и KCl ацетат калия, нитрат и хлорид лития. Разработан экспрессный метод определения 0,25-90,0 мкг/мл ртути (II) в сточных водах предприятий цветной металлургии и нефтегазохимии.

Ключевые слова: 4-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбамат, раствор, уксусная кислота, графитовый электрод, электролит, реагент, концентрация, комплекс, ртуть(II), метод, амперометрическое определение.

SIMOB(II)NI TARKIBIDA OLTINGUGURT TUTGAN REAGENT BILAN ELEKTROKIMYOVIY ANIQLASH

Rahmatov Xudoyor

Qarshi muhandislik – iqtisodiyot
instituti professori,
Qarshi, O'zbekiston

Matmurotov Shavkat

Urgench davlat universiteti
dotsenti, Urganch, O'zbekiston

Safarov Megli

Qarshi muhandislik-iqtisodiyot
institute dotsenti,
Qarshi, O'zbekiston

Аннотация. Ushbu maqolada 4-metoksifenilkarboksimetilditio-karbomat (MFKMDEDTK) dissotsiyalanish konstantasi ($pK_{\text{д}}=2,84$) ko'rsatilgan. Reagent fon elektrolitlarining keng diapozonida grafitli elektrolitda o'zining depolyarizatsion xossasini namoyon qiladi. To'lqin balandligini komplekson kontsentratsiyasiga chiziqli bog'liqligi $2,5 \cdot 10^{-6}$ M dan $5,0 \cdot 10^{-4}$ M gacha bo'lgan intervalda saqlandi. 0,1 M CH_3COOH , CH_3COOK , KNO_3 , KCl , kaliyatsetat, litiynitrat va xloridfonlarida MFKMDEDTK simob (II) bilan 1:1 nisbatda eruvchan kompleks hosil qiladi. Rangli metallurgiya va neftgazkim-

yo korxonalarining oqova suvlari tarkibidagi simob (II) 0,25-90,0 mkg/ml miqdorini aniqlashning ekspress usuli ishlab chiqildi.

Kalit soʻzlar: 4-metoksifenilkarboksimetildietilditiokarbomat, eritma, sirka kislota, grafitli elektrod, elektrolit, reagent, kontsentratsiya, kompleks, simob (II), metod, ampermetrik aniqlash.

ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF MERCURI (II) WITH A SULPHURCONTAINING CHELATING REAGENT

Rahmatov Khudoyor

Associate Professor, Karshi
Engineering-Economics Institute,
Karshi, Uzbekistan

Matmurotov Shavkat

Associate Professor, Urgench state
University, Urganch, Uzbekistan

Safarov Megli

Associate Professor, Karshi
Engineering-Economics Institute,
Karshi, Uzbekistan

Abstract. The article shows the conditions and the possibility of amperometric titration of mercur (II) ions with 4-metoksiphenilcarboximetildietilditiokarbomat (MPHCMDEDTC) was synthesized and its acid dissociation constants determined ($pK_1 = 2,84$). The reagent exhibits depolarization properties at a graphite electrode over a wide range of acid concentration in supporting electrolytes. A linear relationship between the wave height and reagent concentration is obeyed over a range of $2,5 \cdot 10^{-6} M - 5,0 \cdot 10^{-4} M$. the reagent forms a soluble complex of mercury (II) with a ratio of 1:1 at pH3,35 – 6,5 as well as in 0,1 M $CH_3COOH, CH_3COOK, LiNO_3$ and $LiCl$ solutions. A method has been developed of amperometric titration of 0,25-90 mkgHg/ml.

Keywords: 4-metoksiphenilcarboximetildietilditiokarbomat, mercury (II), solution, acetic acid, graphite electrode, electrolyte, reagent, concentration, complex, mercury (II), method, amperometric determination.

Введение. Комплексоны широко применяют в аналитической химии. В качестве реагента – титранта (в том числе в методе амперометрического титрования) наибольшее применение получила ЭДТА (этилендиаминотетраацетат натрия) т.е. Трилон-Б [1]. Применение ЭДТА в качестве титранта для амперометрического определения ртути (II) описано в работе [2]. Однако нижняя граница определяемых содержаний в этом случае очень высока – 4 мкг/мл. кроме того $Cu(II)$, $Ti(IV)$, $Pb(II)$, $Fe(III)$, $Mo(VI)$ мешают определению ртути.

В последние годы внимание химиков-аналитиков привлекают комплексоны, содержащие гетероатомы, в том

числе азота и серы. Сведения по применению азотно-серосодержащих комплексонов в методе амперометрического титрования крайне ограничены. Приведены данные по определению состава комплексов ряда металлов 1-морфлино-4-метилгексин-2-ола-4 и этиленгликольбис (этилтиоуксусная кислота) [3, 4]. Описано также использование дитиодиуксусной кислоты для амперометрического определения ряда металлов, в том числе ртути (II), по току восстановления реагента на ртутном каплюющем электроде [5]. Нами установлено, что селективность определения ртути с использованием азотно-серосодержащего комплексона-МФКМДЭДТК

(4-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбамат) выше, чем при титровании ЭДТА. Таким образом, применение азотно-серосодержащих соединений в методе амперометрического титрования представляет несомненный интерес.

Данная работа посвящена изучению возможности амперометрического титрования ртути (II) с двумя индикаторными электродами раствором 4-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбамата (МФКМДЭДТК) в среде широкого применяемого при электрохимических исследованиях ряд апротонных биполярных растворителей, таких как диметилсульфоксида (ДМСО) и диметилформамид (ДМФА), проявляющийся слабовыраженные основные свойства.

Мы пытались найти оптимальные условия амперометрического титрования ртути (II) растворами МФКМДЭДТК в неводных протолитических средах, на различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитах. В литературе отсутствуют данные по амперометрическому титрованию ртути (II) и ионов различных металлов растворами МФКМДЭДТК, поскольку он был синтезирован сравнительно недавно [6] и, кроме биологической активности, другие их свойства пока не исследованы [7].

Методы и материалы. Исходный 0,002 М раствор нитрата ртути (II) получали растворением навески $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ х.ч. в ДМСО или ДМФА и стандартизовали по водному раствору К амперометрически. Растворы меньших концентраций получали разбавлением исходного непосредственно перед их применением. Растворы МФКМДЭДТК ($5 \cdot 10^{-2}$ М) готовили по точной навеске

реагента. Растворы ртути (II) готовили растворением навески нитрата ртути х.ч. в дистиллированной воде, стандартизации проводили по хлориду натрия [8]. Рабочие растворы меньшей концентрации готовили последовательным разбавлением исходного раствора.

На кривой потенциометрического титрования МФКМДЭДТК наблюдаются скачок потенциала при добавлении двух моль щелочи. Рассчитаны константы кислотной диссоциации pK_1 и pK_2 равные соответственно 2,84 и 4,75.

В качестве фоновых растворов использовали 0,1 М растворы CH_3COOH , CH_3COOK , KNO_3 и KCl .

Вольтамперные кривые МФКМДЭДТК в анодной области поляризации платинового микродискового электрода снимали с помощью полярографов ППТ-1 и ПУ-1 с самописцами: ЛКД4-003 и ПДП4-002, применяя трехэлектродную ячейку, конструкция которой описана в работе [9] и амперометрическое титрование с двумя индикаторными вращающимися платиновыми электродами проводили на ранее описанной установке. Титрант дозировали поршневой микробюреткой с точности до 0,0005 мл. конечной объем подготовленного к титрованию раствора был равен 10,0 мл.

Результаты и их обсуждение. Электрохимическое окисление МФКМДЭДТК изучено в широком диапазоне кислотности фоновых растворов. На фоне 0,1 М CH_3COOH и ацетатно-аммиачных фонах с pH 3,35 – 5,50 МФКМДЭДТК дает одну четкую волну окисления с площадкой предельного тока в области потенциалов 1,25-1,45 В, которая уменьшается с повышением pH

фоновых электролитов, а при $pH \geq 7,0$ исчезает. На фоне $0,01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ не наблюдали волны окисления МФКМДЭДТК, однако окисление имеет место (анодный сдвиг). При потенциале предельного тока на всех фонах зависимость величины тока от концентрации реагента линейна. Установлено, что предельный ток прямо пропорционален концентрации депполяризатора в интервале $2,5 \cdot 10^{-4} - 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

вания на фонах различной кислотности при $E=1,25-1,45 \text{ В}$ по току окисления реагента. При $pH > 6,5$ получены нечеткие кривые титрования, конечную точку титрования определить трудно, так как в этих условиях понижалась высота волны окисления титранта. Отчетливые кривые титрования с ясно выраженным изломом получены на фонах $0,1 \text{ M CH}_3\text{COOH}, \text{CH}_3\text{COOK}, \text{KNO}_3, \text{KCl}$ а также при использовании ацетатно-аммиачный

Таблица 1.

Результаты определения различных количеств ртути (II) раствором МФКМДЭДТК в уксусной кислоте

Введено Hg (II), мкг	Найдено Me, мкг ($P = 0,95; \bar{x} \pm \Delta X$)	n	S	S _r
25,48	25,43±0,52	3	0,21	0,008
50,96	51,23±0,27	3	0,11	0,002
101,9	101,4±0,54	4	0,34	0,003
231,4	234,0±0,41	4	0,26	0,001
462,7	462,8±0,90	3	0,36	0,001

Таблица 2.

Результаты амперометрического титрования ртути (II) раствором МФКМДЭДТК в уксусной кислоте на фоне $0,25 \text{ M}$ по ацетату калия в модельных смесях

Состав анализируемой смеси, мкг	Найдено Hg, мкг ($P=0,95; \bar{x} \pm \Delta X$)	n	S	S _r
Hg(25,07)+Cd(4,85)	25,42±0,40	5	0,32	0,013
Hg(25,07)+Mg(20,55)	24,65±0,45	4	0,28	0,011
Hg(50,14)+Cd(35,62)+Zn(10,58)	50,51±0,72	4	0,45	0,009
Hg(50,14)+Mg(6,45)+Ni(28,50)	49,85±0,66	5	0,53	0,011
Hg(75,21)+Cd(10,45)+Ca(15,63)+Al(144,57)	75,96±0,56	5	0,45	0,006
Hg(75,21)+Zn(150,40)+Al(16,55)+Pb(2,75)	74,71±0,83	5	0,67	0,009

Реакцию комплексообразования ртути (II) с МФКМДЭДТК, изучали методом амперометрического титро-

смесей с $pH 3,35 - 5,50$.

Данные по титрованию стандартного раствора ртути (II) реагентом

позволили сделать вывод о том, что на фонах, используемых для титрования, образуется комплекс с молярным соотношением ртути (II) и МФКМДЭДТК, равным 1:1. Результаты титрования ртути (II) раствором МФКМДЭДТК представлены в табл.1. Из приведенных данных видно, что нижняя граница определяемых содержаний ртути (II) составляет 0,25 мкг/мл.

Изучена возможность селективного определения ртути (II) в присутствии ряда сопутствующих элементов. Результаты представлены в табл. 2. Установлено, что неограниченные количества Cd, Zn, Co, Ni, Al, Cu, Pb, Ca, Mg не мешают амперометрическому определению ртути (II).

При высоких концентрациях хрома (III) результаты определения ртути (II) оказались заниженными, что может быть связано с образованием комплекса хрома (III) с МФКМДЭДТК и изменением наклона кривой титрования после точки эквивалентности [10]. Присутствие серебра (I) вплоть до 50-кратного избытка не влияет на результаты определения ртути (II). Определение ртути (II) в присутствии марганца (II) затруднено из-за высокого и неустойчивого начального тока, что связано с окислением марганца (II) при данном потенциале. Установлена возможность амперометрического определения ртути (II) в присутствии 10-кратного избытка ванадия (V) и железа (III).

Методика выполнения анализа: к аликвоте анализируемого раствора, содержащей 5 – 75 мкг ртути (II) добавляют 0,2 г оксида мезитила, затем едким калием и хлороводородной кислотой устанавливают рН 4,5 – 5,0, разбавляют исследуемый раствор до 50 мл и экстрагируют ртуть (II) в течение 1 мин. 10 мл оксида мезитила. После разделения фаз экстракт разрушают при нагревании хромовым ангидридом или пероксидом водорода, затем собирают в колбу на 25 мл, и доводят до метки, отбирают аликвоту анализируемого раствора (2 – 5 мл), создают оптимальные условия для проведения АТ (2,0 мл 0,25 М ацетата калия и необходимое количество уксусной кислоты) и титруют ртуть (II) раствором МФКМДЭДТК.

Заключения. Разработанные методики АТ ртути (II) раствором МФКМДЭДТК в различных искусственных смесях солей после ее экстракционного отделения отличаются сравнительно высокой точностью и весьма хорошей избирательностью.

При АТ изученных металлов раствором МФКМДЭДТК получают достаточно правильные и воспроизводимые результаты. Во всех случаях их найденные содержания соответствуют введенным количествам и не выходят за пределы доверительных интервалов, а относительное стандартное отклонение не превышает 0,06.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. М.: Химия. 1979. 237 с.

2. Rakhmatov Kh.B., Djurayeva Sh.D., Ubaydullaeva D.I., Khidirova Z.U. Amperometric titration of noble metals by organic reagents solutions in non-aqueous media // Austrian journal of technical and natural sciences 2018 № 5-6 pp 53-56.
3. Геворгян А.М., Рахматов Х.Б., Сирлибаев Т.С., Цагараев Э.Г. Амперометрическое титрование в неводных средах. Ташкент: Изд-во ТашГУ. Часть 2. 1993. 135 с.
4. Rakhmatov Kh.B, Kholliiev Sh.Kh., Yuldashev T.R., Farmonov N. Determination of the nature of anodic currents of vinylmorpholine anodic oxidation in non – aqueous medium // Austrian journal of technical and natural sciences 2018 № 5-6 pp 49-52.
5. Рахматов Х.Б., Сафарова Г.Э., Юлдашев Н.Т., Фармонов Х.З. Рахматов Д.Х. Амперометрическое титрование благородных металлов растворами диэтиламино -4-метил-гексин -2- ола-4 в неводных средах // Научный вестник СамГУ 2019. №1 (113) с.137-139.
6. Рахматов Х.Б., Джураева Ш.Д., Сафаров М.Дж, Хидирова З.У., Бобилова Ч.Х. Амперометрическое титрование благородных металлов растворами азото-серосодержащих реагентов в неводных и смешанных средах // Фан ва технологиялар тараққиёти. Илмий техникавий журнали. Бухоро 2019 йил 1-сон Б.13-18.
7. Абдушукуров А.К., Чориев А.У. Пара- хлорфенилхлорацетат асосида нуклеофиль алмашиниш реакциялари // ЎзМУ хабарлари. - Тошкент, 2012. - №3/1. -Б. 61-63.
8. Геворгян А.М., Матмуратов Ш.А., Калядин В.Г. Неводное амперометрическое определение ртути(II) феноксивинилом // Тез. докл. междунаро. конф., посвящённой 100-летию академика О.А. Сонгиной. – Алматы. 2001. с.44.
9. Рахматов Х.Б., Сафарова Г.Э., Юлдашев Н.Т., Фармонов Х.З. Электрохимическое поведение диэтиламино-4-метил-гексин-ола-4 на платиновом дисковом микроаноде в неводных средах // Научный вестник СамГУ 2020. № 1(119) с.11-18.
10. Rakhmatov Kh.B, Dzhuraeva Sh.D, Ismoilova H.Dz., Dustkabilov E. N., Amperometric titration of mercury (II) with PHCMDDEDTC –a nitrogen-and-sulfur-containing reagent (Global impact factor 1,26) // Journal European science review № 3–4 2019 March–April Vienna №3-4 pp 129-132.