

АМПЕРОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ КУПРУМУ І КОБАЛЬТУ ДИЕТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ

Кобальту в різноманітних за призначенням об'єктах, які потребують ретельного якісного та кількісного контролю їх складу як при виготовленні, так і при використанні. Такими об'єктами в першу чергу є сплави Кобальту, на виробництво яких витрачається 80-90% його добичі. Крім цього Кобальт зустрічається з іншими металами в фарбах, каталізаторах, мікродобривах, керамічних виробах та в тканинах живих організмів. Існуючі методи визначення даного елемента і тих, що знаходяться в названих об'єктах разом з ним, потребують тривалої підготовки зразків для аналізу, або коштовного обладнання. Метод амперометричного титрування має в цьому відношенні суттєві переваги, тому що комбінація хімічної і електрохімічної поведінки катіонів і реагентів, які для цього використовують, дозволяє підвищити селективність визначення, для реалізації якого не потрібно занадто коштовне і рідкісне обладнання. В попередніх роботах [1-8] було показано, що у присутності хлоридів і, особливо, бромідів іони Купруму (I-II), які є електродноактивними, можуть бути амперометричними індикаторами при аналізі суміші катіонів. В якості реагенту був вибраний диетилдитіокарбамат (ДДТК) натрію [9], який широко використовується для екстракційного розділення та спектрофотометричного визначення багатьох елементів і не є дефіцитним.

Матеріали, обладнання, методи дослідження.

Для приготування розчинів солей катіонів важких металів використовували реактиви марки "х.ч." та "ч.д.а.". ДДТК перекристалізували згідно [9]. Хлорид одновалентного Купруму розчиняли в концентрованій хлоридній кислоті до насичення, розчин фільтрували, розбавляли дистильованою водою до випадіння білого осаду, який відокремлювали фільтруванням і промивали послідовно етанолом і диетиловим етером. Висушували на повітрі без нагрівання. 10^{-2} М розчин очищеного хлориду Купруму (I) готували безпосередньо перед використанням. Розчини меншої концентрації готували його розведенням. Приготування буферного розчину, розчинів KCl і KBr, та амперометричне титрування здійснювали як в [10]. В якості індикаторного використовували графітовий електрод, електродом порівняння – хлорид-срібний. Зовнішню напругу, що накладали на електроди електрохімічної комірки, підтримували рівною 0.6 В.

Результати та їх обговорення.

Розчини чистих солей Кобальту титрували на фоні або броміду або хлориду Калію. В обох випадках концентрацію фону підтримували сталою незалежно від кількості введеного Кобальту. Кобальт не приймає участі в електродному процесі, і тому крива амперометричного титрування має $_ /$ -подібну форму, де горизонтальна ділянка відповідає зв'язуванню іонів Co^{2+} , а її довжина пропорційна кількості цих іонів. Вертикальна гілка кривої виникає внаслідок окиснення ДДТК, який використовують як титрант. Встановлено, що при титруванні солей Кобальту на фоні бромідів в слабкокислomu середовищі (рН=5) співвідношення між кількостями речовини Кобальту і ДДТК дорівнює 1:3. При зміні бромідів на хлориди змінюється і співвідношення між Кобальтом і ДДТК в точці еквівалентності до 1:2. Результати титрування різних кількостей Кобальту на фоні хлоридів представлені в табл.1.

Таблиця 1.

Результати визначення Кобальту в хлоридних розчинах амперометричним титруванням (n=5; P=0.95)

| Введено Co^{2+} , мкг | Визначено Co^{2+} , мкг | Відносне стандартне відхилення S_r |
|-------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| | $x \pm \Delta x$ | |
| 58.9 | 62.13 \pm 3.23 | 0.04 |
| 117.8 | 115.07 \pm 4.28 | 0.03 |
| 294.5 | 292.90 \pm 18.98 | 0.05 |
| 589.0 | 592.20 \pm 42.8 | 0.06 |

Для того, щоб аналізувати суміш катіонів Co^{2+} і Cu^{2+} катіони Cu^{+} використовували як амперометричний індикатор, для чого їх спеціально вводили в суміш, що аналізували. За представленими результатами можна зробити висновок, що точність даного методу відповідає вимогам до методів в об'ємному аналізі, а враховуючи мікрограмові кількості катіонів, що визначалися, його переваги перед існуючими стають більш очевидними.

Крива титрування суміші катіонів Cu^{2+} , Cu^+ та Co^{2+} має складнішу форму, ніж попередні: $\sim \setminus /$. Верхня і нижня горизонтальні ділянки на ній відповідають в названій послідовності зв'язуванню Cu^{2+} та Co^{2+} , а вертикальна ділянка між ними – зв'язуванню Cu^+ . Результати проведеного дослідження показують, що Кобальт співосаджується з диетилдитіокарбаматами обох валентних форм Купруму. Аналіз цих результатів дозволив виявити дуже цікаву раніше не відому закономірність. При титруванні взятих для дослідження розчинів встановлено, що кобальт осаджується по фракціях, співвідношення між якими не залежить від його кількості, що була введена в зразок. Перша фракція осаджується разом з $(\text{ДДТК})_2\text{Cu}$, друга – з ДДТКCu , а решта осаджується останньою без співосадження. Дана закономірність добре спостерігається на результатах представлених в графічній формі (рис.1). При екстраполяції прямолінійних залежностей рис.1 у ліву сторону вони перетинаються на початку координат. Якщо будувати залежність загальної витрати реагенту при титруванні суміші від введеної кількості Co^{2+} при сталому вмісту Cu^{2+} та Cu^+ , то отримана пряма буде проходити вище залежності витрати реагенту на зв'язування Co^{2+} , але паралельно їй. Її перетин з віссю ординат дає значення витраченого реагенту на реакцію з катіонами Купруму. Діаграма рис.2 показує як змінюється осадження Кобальту при варіації його кількостей у присутності вдвічі більшого, ніж в серії експериментів рис.1, вмісту Купруму (I).

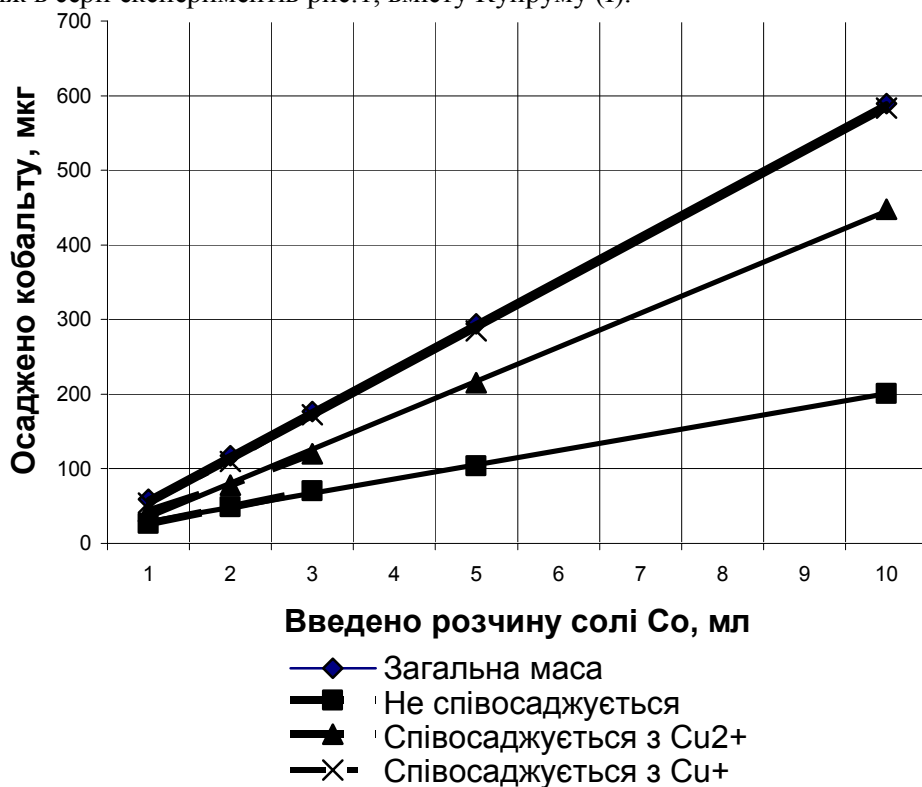
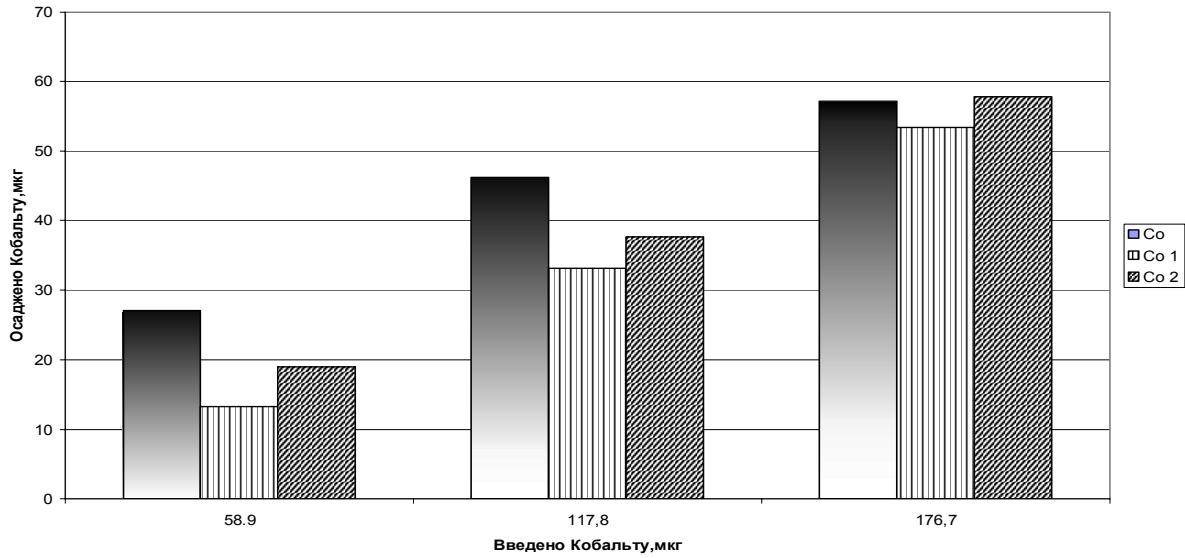


Рис.1. Осадження кобальту диетилдитіокарбаматом у присутності купруму (I) і (II).

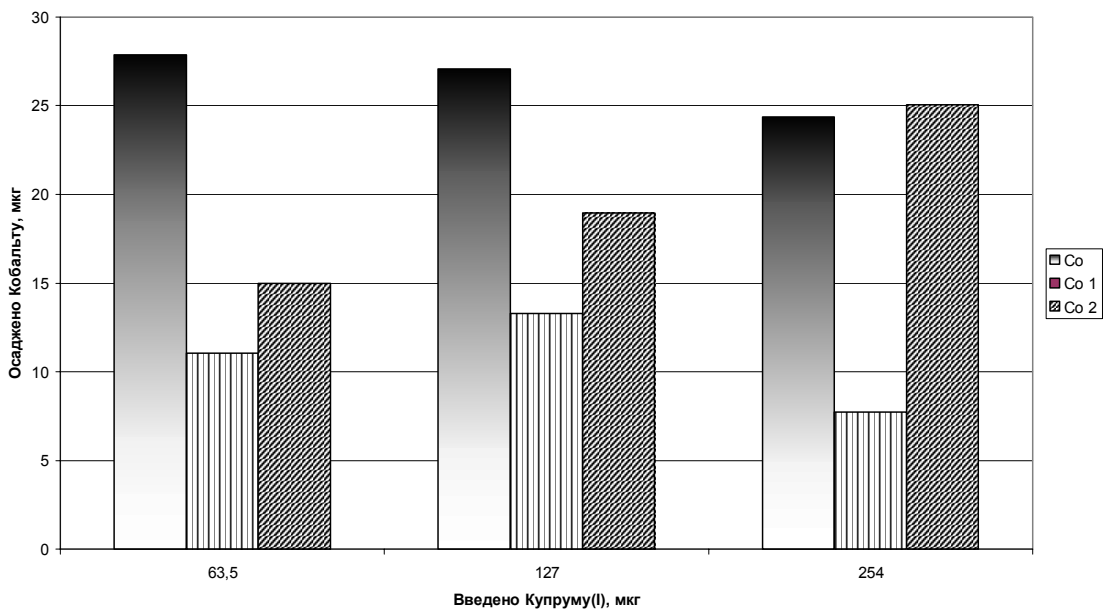
Як і в попередньому випадку, тут спостерігається практично прямолінійна залежність між масою осадженого в різних фракціях Кобальту і введеною його масою. На діаграмі стовпчики з темною заливкою показують масу Кобальту який не співосаджується, з вертикальною штриховкою – що співосаджується з Cu^+ , з діагональною – з Cu^{2+} .

Рис.2. Фракційне осадження кобальту(Cu1-127мкг, Cu2-63,5мкг)



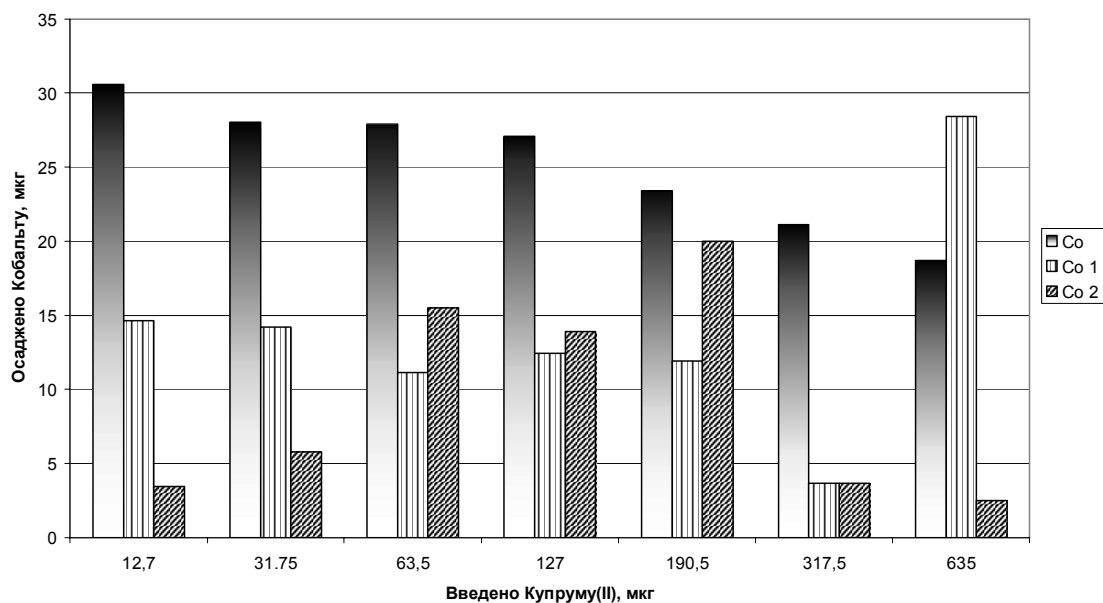
Перевірено вплив вмісту Купрум(I) на процес співосадження Кобальту при титруванні (рис.3).

Рис.3. Вплив вмісту Купрум(I) на співосадження Кобальту



Про відсутність впливу зміни концентрації Cu^{2+} і Cu^+ на фракційне осадження Кобальту свідчать і результати останньої серії експериментів (рис.4).

Рис.4. Вплив вмісту Купруму(II) на осадження Кобальту



Така поведінка Кобальту при його осадженні ДДТК у присутності Купруму (I) і (II) поки ще не має пояснення. Реально існують дві версії гіпотез з даної проблеми. Згідно першої в розчині солей Кобальту при великих концентраціях галогенідів присутні різні форми його комплексних сполук. Це можуть бути гідратні ізомери галогенкобальтатів. Реакційна здатність їх може відрізнятися, а рівновага ізомерних перетворень для комплексів Кобальту відновлюється дуже повільно. Друге можливе пояснення ґрунтується на проходженні окисно-відновних реакцій в даних системах. Нами були досліджені ІЧ-спектри сполук, що утворюються в проведеній роботі. На жаль, аналіз цих спектрів не додав аргументів на користь жодної з цих гіпотез.

В будь-якому випадку практичне значення відкритого явища дуже важливо. З його використанням розроблені методики аналізу складних сумішей катіонів без їх розділення, що дозволяє значно спростити аналіз і зменшити його тривалість.

Література

1. Ахметшин А.Г., Усатенко Ю.И., Аришкевич А.М. Дифференциальное амперометрическое определение меди и висмута // Комплексообразование, межмолекулярное взаимодействие и осаднение в некоторых системах (сборник научных работ). Днепропетровск. 1970. С.130-136.
2. Черноморченко Л.И., Ахметшин А.Г., Чуйко В.Т. Взаимодействие хиноксалин-2,3-дитиола с ионами меди (II,I) // Журн. аналит. химии. 1971. Т.20. №4. С.691-696.
3. Ахметшин А.Г., Ларькова В.М. Изучение взаимодействия меди(II,I) с этилксантогенатом в присутствии хлоридов. Деп. ВИНТИ. 1977. №1571-77.
4. Ахметшин А.Г., Ларькова В.М., Шеховцева В.И. Об аналитическом использовании взаимодействия меди и диэтилдитиокарбамата натрия в присутствии галогенидов. Деп. НИИТЭХИМ. Черкассы. 1980. №199 XII-Д80
5. Ахметшин А.Г., Ларькова В.М. А.с. 971798(1982) // Б.И. 1982. №41.
6. Ахметшин А.Г., Криський О.С. Вольтамперометричне дослідження системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ на фоні броміду калію // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка", Серія: Хімія. 1998. № 2. С.40-45.
7. Demyd A., Akhmetshin A. Amperometric Analysis of Multicationic Mixtures with Sodium Diethyldithiocarbamate // 8th Analytical Russian-German-Ukrainian Symposium (ARGUS). Hamburg: GKSS, 2003. P.53-65
8. Демид А.Є., Польовий Д.О., Ахметшина А.Г., Ахметшин А.Г., Супрунович В.І. Електрометричне визначення Купруму і Ніколу при їх одночасній присутності в об'єктах аналізу // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка", Серія: Хімія. 2004. № 8. С.41-47.
9. Бърко В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984.- 342 с.
10. Ахметшин А.Г., Демид А.Є., Драч І.М. Визначення цинку амперометричним способом у хлоридних розчинах і вивчення його диетилдитиокарбамату // "Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка", Серія: Хімія. 2003. № 7. С.25-28.