

УДК 546.76 + 546.766

Г. Г. ДАРБИНЯН, А. Р. МКРТЧЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА, А. Г. ХАЧАТРЯН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА В ФОТОПЛЕНКЕ АЛЛИЛ- И ФЕНИЛТИОМОЧЕВИНАМИ МЕТОДАМИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО И АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Методами потенциометрического и амперометрического титрования изучено взаимодействие серебра (I) с аллил- и фенилтиомочевинами (АТМ и ФТМ). Установлено, что мольное соотношение реагирующих компонентов $[Ag^+]:[АТМ] ([ФТМ])=1:1$.

Определение серебра возможно проводить в растворах серной (0,1–1,0 M) и азотной (0,1–4,0 M) кислот. Сочетание двух методов анализа – потенциометрического и амперометрического титрования – позволяет определять серебро в широком диапазоне концентраций $1,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,6 \cdot 10^{-2}$ M (0,01–0,65 мг/мл). Метод амперометрического титрования апробирован при анализе фотопленки, отн. погрешность определения 1,45%.

Введение. Для определения серебра предлагаются в основном методы потенциометрического и амперометрического титрования. Потенциометрическое титрование применено при анализе проводникового состава Pd–Ag–Cu. Методика основана на применении диэтилдитиокарбамина натрия с компьютерной обработкой кривых титрования по способу фрагментарной линеаризации [1]. Особый интерес представляет метод амперометрического титрования. В качестве реагентов предложены хлорид и иодид калия. Определение требует особых условий – температура растворов не должна превышать 20⁰C. Из серосодержащих реагентов описаны тиосалициловая кислота, унитиол, ксантогенат [2].

Исследован состав тиомочевинных комплексов серебра (I) [3]. Показано, что реакция протекает ступенчато, с образованием комплексов различного состава. Определенный интерес представляет изучение взаимодействия серебра (I) с производными тиомочевины – аллил- и фенилтиомочевинами. Последние были использованы для определения палладия (II) [4]. Серебро, как и палладий, является «тиофильным» элементом, следовательно, возможно его взаимодействие с вышеперечисленными реагентами, чему и посвящена настоящая работа. Литературные данные о таком взаимодействии, насколько нам известно, отсутствуют.

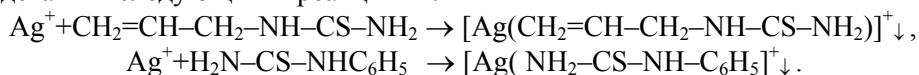
Экспериментальная часть. Раствор нитрата серебра был приготовлен из фиксаля. Рабочие растворы аллилтиомочевин $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}_2$ (АТМ) и фенилтиомочевин $\text{H}_2\text{N}-\text{CS}-\text{NHC}_6\text{H}_5$ (ФТМ) готовили растворением точно взятых навесок препаратов соответственно в дистиллированной воде и этиловом спирте. Использовали растворы серной и азотной кислот квалификации ч.д.а.

Потенциометрическое титрование проводили на рН-метре милливольтметре рН-121. Индикаторный электрод серебряный ($S = 1 \text{ см}^2$), электрод сравнения хлорсеребряный.

Амперометрическое титрование проводили на собранной схеме с применением индикаторного платинового микроэлектрода ($l=4 \text{ мм}$). Электрод сравнения меркуриодидный ($E=+0,02 \text{ В}$).

При добавлении аллилтиомочевин или фенилтиомочевин к раствору, содержащему ионы Ag^+ , наблюдается выпадение объемистого осадка белого цвета.

Потенциометрическое титрование проводили в растворах серной или азотной кислот различных концентраций. Скачок потенциала наблюдается при мольных соотношениях реагирующих компонентов 1:1, что можно представить следующими реакциями:



Указанное соотношение сохраняется в интервале кислотности 0,1–1,0 *М* по серной кислоте. При концентрациях выше 1,0 *М* титрование становится невозможным ввиду образования осадка Ag_2SO_4 . Что касается титрования в азотнокислой среде, то интервал оптимальной кислотности расширяется (0,1–5,0 *М* HNO_3). Все дальнейшие определения проводили при постоянной концентрации азотной кислоты 0,1 *М*.

Таким образом, амперометрическое титрование серебра вышеназванными реагентами может быть проведено в двух вариантах: по катодному току восстановления серебра ($E=+0,2 \text{ В}$; \backslash -образная кривая титрования) или по анодному току окисления реагентов ($E=+1,2 \text{ В}$; $_$ -образная кривая титрования).

Титрование серебра (I) по анодному току окисления АТМ показало, что получаемые данные плохо воспроизводимы, что вызвано наличием аллильной группы, также способной к окислению. При титровании по току анодного окисления ФТМ интервал определяемых концентраций серебра (I) сужается, вследствие чего данный вариант особого практического значения иметь не может.

Для выявления тех концентраций серебра (I), которые подчиняются основному закону амперометрии, титровали при его различных концентрациях при $E=+0,2 \text{ В}$. Линейная зависимость между величиной диффузионного тока и концентрацией серебра (I) наблюдается при титровании $1 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ (0,01–2,16 *мг/мл*) раствора серебра (I) для АТМ и $1 \cdot 10^{-4}$ – $8 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ (0,01–0,864 *мг/мл*) – для ФТМ.

Во всех случаях мольное соотношение реагирующих компонентов $[\text{Ag}^+]:[\text{АТМ}]$ ($[\text{ФТМ}]$)=1:1, что совпадает с данными потенциометрического титрования.

Сочетание методов потенциометрического и амперометрического титрования позволяет определять серебро в широком диапазоне концентраций: $1,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,6 \cdot 10^{-2}$ М (0,01–0,65 мг/мл).

На основании изучения взаимодействия серебра (I) с аллил- и фенилтиомочевинами разработан метод его амперометрического определения в фотопленке. Он был апробирован на полностью засвеченной фотопленке специального назначения, используемой для регистрации космических лучей.

Ход анализа. 10 г фотопленки при нагревании растворяют в азотной кислоте (1:2). После полного растворения серебра проводят денитрацию раствора кипячением. Полноту денитрации контролируют по пробе с дифениламин. Полученный раствор фильтруют и переносят в мерную колбу на 100 мл, доводя объем до метки дистиллированной водой. Аликвоты по 5 мл титруют при $E=+0,2$ В 0,1 М растворами АТМ или ФТМ.

Содержание серебра в фотопленке, определенное непосредственным титрованием АТМ, составляет 1,37%, а методом добавок – 1,35% (отн. погрешность определения 1,5%). При использовании ФТМ результаты соответственно составляют 1,38 и 1,36% (отн. погрешность определения 1,45%). Погрешности определения находятся в допустимых пределах, поэтому аллил- и фенилтиомочевина могут быть предложены в качестве реагентов для определения серебра.

Кафедра аналитической химии

Поступило 02.06.2008

ЛИТЕРАТУРА

1. Шумар С.В., Марьянов Б.М., Смирнова В.З., Зарубин А.Г. Заводская лаборатория, 2005, т. 71, № 6, с. 17.
2. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. М.: Химия, 1979, с. 258.
3. Кузьмина Н.А., Сонгина О.А. ЖАХ, 1963, т. 18, № 3, с. 323.
4. Мкртчян А.Р. Определение микроколичеств палладия (II) серосодержащими реагентами: Автореф. дис. на соискание уч. степ. канд. хим. наук. Ер., 2007, 21 с.

Հ. Հ. ԳԱՐԲԻՆՅԱՆ, Ա. Ռ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇԻԿՈՎԱ, Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

ԱՐԾԱԹԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՖՈՏՈՓԱՊԱՎԵՆՈՒՄ ԱԼԻԼ- ԵՎ
ՖԵՆԻԼԹԻՈՒՄԻՉԱՆՅՈՒԹԵՐՈՎ ՊՈՏԵՆՑԱՉԱՓԱԿԱՆ ԵՎ
ԱՄՊԵՐԱՉԱՓԱԿԱՆ ՏԻՏՐՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐՈՎ

Ա մ փ ո փ ո ս

Պոտենցաչափական և ամպերաչափական տիտրման եղանակներով ուսումնասիրվել է արծաթ(I)-ի փոխազդեցությունը ալիլ- և ֆենիլթիոմիդանյութերի (ԱԹՄ և ՖԹՄ) հետ: Հաստատվել է, որ փոխազդող բաղադրիչների մոլային հարաբերությունը $[Ag^+]:[ԱԹՄ] ([ՖԹՄ])=1:1$:

Արծաթի որոշումը հնարավոր է իրականացնել 0,1–1,0 Մ ծծմբական և 0,1–4,0 Մ ազոտական թթուների լուծույթներում: Պոտենցաչափական և ամպերաչա-

փական տիտրման եղանակների համադրումը թույլ է տալիս որոշել արծաթը կոնցենտրացիաների լայն տիրույթում՝ $1,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,6 \cdot 10^{-2}$ *Մ* (0,01–0,65 մգ/մլ): Անալերաչափական տիտրման եղանակը փորձարկվել է ֆոտոժապավենում արծաթ որոշելու նպատակով: Որոշման հարաբերական սխալը կազմում է 1,45%:

H. H. DARBINYAN, A. R. MKRTCHYAN, G. N. SHAPOSHNIKOVA, H. G. KHACHATRYAN

DETERMINATION OF SILVER IN PHOTO-FILM BY MEANS OF
POTENTIOMETRIC AND AMPEROMETRIC TITRATION METHODS
USING ALLYL- AND PHENYLTHIOUREAS

Summary

The interaction of silver (I) with allyl- and phenylthioureas (ATU and PhTU) has been studied by means of potentiometric and amperometric titration methods. It has been established that the molar ratio of the reacting components $[Ag^+]:[ATU]$ ($[PhTU]$)=1:1.

The determination of silver may be carried in 0,1–1,0 *M* solutions of sulfuric acid and 0,1–4,0 *M* solutions of nitric acid. The combination of the two methods – potentiometric and amperometric titration permits to determine silver (I) in wide range $1,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,6 \cdot 10^{-2}$ *M* (0,01–0,65 *mg/ml*) of concentrations. The amperometric titration method has been tested during the analysis of photofilm (determination error equals to 1,45% rel).