

ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА ДИТИОФОСФАТИ СО ПРИМЕНА НА СУЛФИДНА ЈОНСЕЛЕКТИВНА ЕЛЕКТРОДА

М. Димески и Д. Тошев

Хемиски факултет, Универзитет „Кирил и Методиј“ — Скопје

Дитиофосфатите се органски соединенија со следна општа формула

$$\begin{array}{c} \text{R}-\text{O} \\ \text{R}-\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{S} \end{array} \text{— Можат да бидат синтетизирани по методите на Бусев}$$

со соработниците^(1, 2, 4), Bode со соработниците⁽⁴⁾, но можат да се набават од „Мерк или Флука“. Овие соединенија се стабилни во кисела средина^(5, 6, 7) со оксидативни средства понмиуваат во дисулфида, со голем број метални јони даваат стабилни комплексни соединенија со добри аналитички осбени.

Дитиофосфатите имаат широка примена. Се користат при флоатацијата на сулфидни руди, и во малсата за подмачкување како средства со мултифункционални дејства. Во хемијата овие супстанции можат да се користат за квалитетивно⁽⁸⁾ и квантитативно (концентрирање, одделување) определување на еден определен број метални катјони. За вакви определувања може да се користи гравиметриската^(9, 10), волуметриската⁽⁸⁾, потенциометриската и амперометриската^(8, 11), поларографската^(12, 13, 41) метода. За квантитативни определувања најмногу е користена спектрофотометриската метода^(15, 16, 17).

За квантитативно докажување на дитиофосфатите можат да се применат повеќе методи: Бусев и Иванјутин⁽¹⁸⁾ даваат јодометриска метода, Strutsks Koltnof⁽¹⁹⁾ -амперометриска метода, Шулман со соработниците⁽²⁰⁾ и Hatduc⁽²¹⁾ потенциометриска метода, каде што како индикаторски електроди, се користат Ag и Pt односно приготвена живина електрода.

Експериментален дел

За мерење на потенцијалот користени се дигитален Јонаанализер 801A како и обичен Јонаанализер 404 и двата од фирмата Ориомн. Како индикаторска електрода е користена сулфидна јонселективна електрода

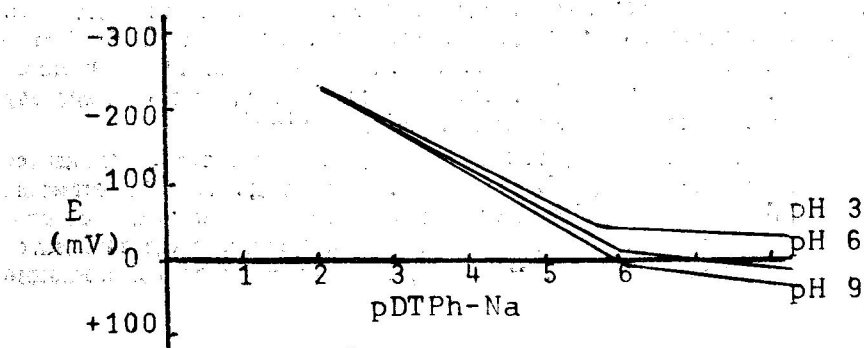
Но 94+16 од фирмата Орион, во спрег со двојна каломелова електрода 90+02. За мерење pH на растворите користена е стаклена електрода и единична каломелова електрода, обете од фирмата Орион.

Потребен раствор од дитиофосфат со приближна концентрација од 10^{-2} mol/l е приготвуван од куповен диетилестер на дитиофосфорната киселина со соодветно разредување со десетилиран вода. Овај раствор е титриран со NaOH до pH 7. Точната концентрација на растворот е одредувана јодометриски⁽²⁰⁾ и потенциометриски со примена на сулфидна јонселективна електрода и титрант раствор од Ag^+ со позната концентрација. Растворите од Ag^+ и Hg^{2+} се приготвувани од солите AgNO_3 и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Точната концентрација на овие раствори е определувана аргентометриски односно комплексометриски.⁶ За работа при постојана јонска јакост на испитуваните раствори е додаван електролитот KNO_3 .

Резултати и дискусија

Испитана е осетливоста на сулфидната јонселективна електрода на дитиофосфатот. Направена е серија од раствори од дитиофосфат со концентрација од 10^{-2} до 10^{-8} mol/l со постојана јонска јакост 0,01 mol/l од KNO_3 . Исто така работено е на разни pH на растворот (3, 6, 9). Резултатите од ова испитување се дадени на Сл. 1.

Извршени се потенциометриски титрации на раствори од дитиофосфат со концентрации од 10^{-2} до 10^{-5} mol/l со користење на сулфидна јонселективна електрода. Како титрант се користени раствори од Ag^+ и Hg^{2+} јони со соодветна концентрација. Дитиофосфатот со Ag^+ јоните реагира во однос метал-лиганд 1:1, а со Hg^{2+} реагира во однос 1:2. Резултатите од ова испитување се дадени во таблиците 1 и 2 и на сл. 2 и 3.



Сл. 1. Калибрациони криви за DTPH-Na(I) приготвени на разни pH на растворите (pH 3, 9 и 6).

(I) натриум дитиофосфат

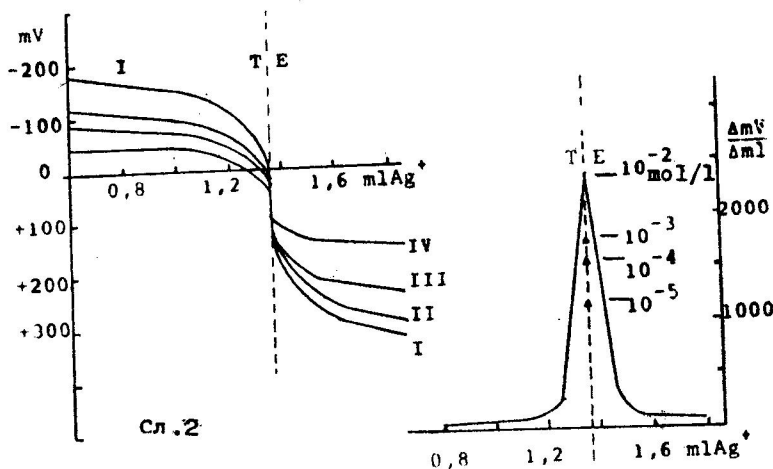
Реагенсот дитиофосфат стабилен е ко кисела скедина. Наредните испитувања се насочени кон испитување за која концентрација на слободна силна киселина (H_2SO_4) можно е определување на дитиофосфатот. Титрацијата е вршена со 10^{-2} mol/l дитиофосфат во присуство на различни концентрации од H_2SO_4 со титрант Ag^+ . Резултатите од ова испитување се дадени на Сл. 4.

Наредната серија на потенциометриски титрации е извршена за да се установи дали некои средства додадени кон дитиофосфатот пречат при неговото определување. Додавани се комплексон III, тартарат и амониумхидроксид. Десетпати поголеми концентрации од концентрацијата на дитиофосфатот не пречи при определувањето.

Табела 1.

Определување на mg од DTPh со Ag^+ јони

mol/l DTPh-Na	број на титр.	mg DTPh-Na во 10 ml раствор	најдени mg DTPh-Na	релат. греш. %	ΔE за 0,1 ml во T.E.
10^{-2}	5	25,38	25,43	+0,22	240
10^{-3}	5	2,54	2,59	+2,2	180
10^{-4}	5	0,254	0,259	+190	170
10^{-5}	5	0,0254	0,024	-5,1	110

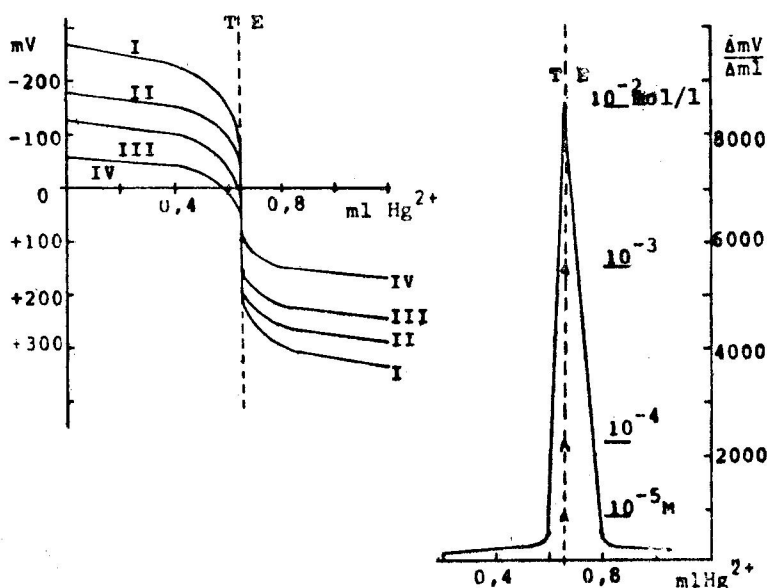


Титрација на DTPh-Na со Ag^+ јони. "S" и диференциални криви.
Концентрација од 10^{-2} до 10^{-5} mol/l DTPh-Na

Табела 2.

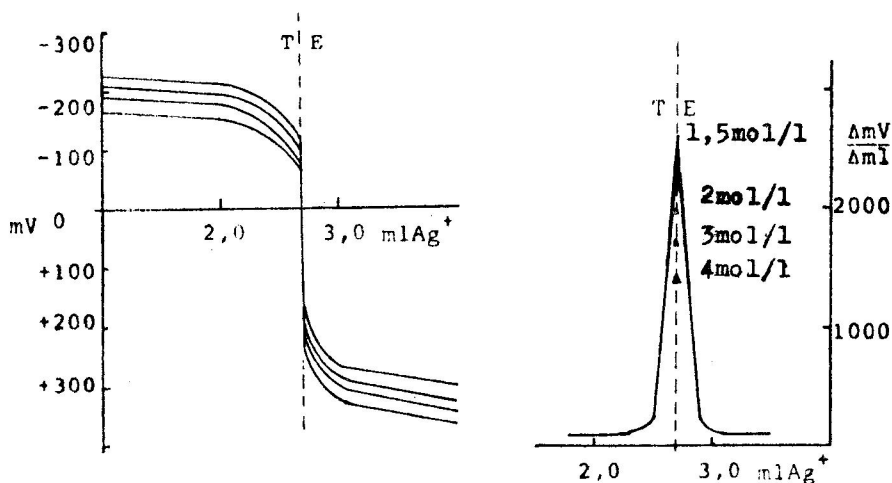
Определување mg од DTPH-Na со Hg^{2+} јона

mol/l DTPH-Na	број на титр.	mgDTPH-Na во 10 ml раствор	најдени mg DTPH-Na	релат. греш. %	ΔE за 0,05 ml во T.E.
10^{-2}	5	22,30	22,25	+0,2	340
10^{-3}	5	2,23	2,26	+1,34	275
10^{-4}	5	0,223	0,226	+1,50	110
10^{-5}	5	0,0223	0,022	-3,0	40



Сл. 3. Титрација на DTPH-Na со Hg^{2+} јони. Од I до IV концентрации на DTPH-Na од 10^{-2} до 10^{-5} mol/l титрирани со соодветни концентрации од Hg^{2+} јони.

Сулфидната јонселективна електрода е осетлива на дитиофосфатните јони. Од калибрационата крива се гледа дека истата има Нерстов наклон до 10^{-5} mol/l дитиофосфат. Затоа е можно потенциометриски да се опфеделуваат дитиофосфати до концентрација 10^{-5} mol/l. Завршната точка многу лесно се одредува со помош на диференцијална крива или преку крива на втор извод, затоа што во еквивалентната точка



Титрација на DTPH-Na со Ag^+ јони во присуство на сулфурна киселина. "S" и диференцијални криви

имаме големи скокови. Најмало количество од дитиофосфат кое може да се определи по оваа метода е $0,025\text{mg}$ со една релативна грешка од 5%. Определувањето на дитиофосфатите е можно во присуство на $4\text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$ а исто така во присуство на комплексон Pb^{2+} , тартарат и амониумхидроксид⁴

ЛИТЕРАТУРА

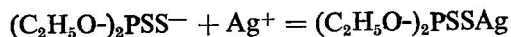
- 1) Бусев А. И. и Иванјутин —М. И., Ж. А. Х., 11, 523 (1956)
- 2) Бусев А. И. и Иванпугин М. И., Ж. А. Х., 13, 18 (1958)
- 3) W. Rudzinski and Q. Fernando, Anal. Che., **d0**, 472 (19828)
- 4) H. Bode und W. Arnsward. Z. Anal. Cšhem., **88d**, 99 (1962)
- 5) H. Bode und F. Neumann. Z. Anal. Chem., **8d9**, 410 (1959)
- 6) Cranendonk A. C., Recueil. Trav. chem. Pays..Bas, 70, 431 (1960)
- 7) H. Bode und F. Neumann. Z. Anal. Chem., **872**, 2 (1960)
- 8) Бусев А. И. и Иванпјутин —М. И., Ж. А. Х., 18, 645 (1958)
- 9) Бусев А. И. и Шишков А. Н., Ж. А. Х., 22, 20 (1967)
- 10) Иванјутин М. И. и Бусев А. И., Науч. докл. вишеи школ Химија и химич. технол., Но 1,73 (1958)
- 11) Сонгина О. А., Бессарабова И. М., Зав. лаб. 39, 641 (1973)
- 12) Будникогв Г. К. и сораб., Ж. А. Х., 32, 1326 (1977)
- 13) Браинина Х. З. и Трапивкина Т. А., Ж. А. Х., 22, 74 (1967)
- 14) Абдиласимов Н., Јулдишева К. Т. и сораб., Ж. А. Х., 23, 716 (1968)
- 15) Юухиня. М., Левин Н. С. и Мешкова Н. М., Ж. А. Х., 30, 99 (1975)
- 16) Юухиня. М., Левин Н. С. и Литвинова Б. Ш., Ж. А. Х., 30, 1091 (1975)
- 17) Бусев А. И. и Иванјутин М. ОИ., Ж. А. Х., 14, 244 (1959)
- 18) W. Stricks, J. M. Kolthoff and N. Tanaka, Anal. Chem., **2d**, 299 (1954)
- 19) Шулеман В. М., Лорионов С. В. и Подолеска Л. А., Ж. А. Х., 22, 1165 (1967)
- 20) Haiduc and V. Munteanu, Rev. Chem. (Rum.) **298**, 375 (1977)

DETERMINATION OF DITHIOPHOSPHATE WITH POTENTIOMETRIC TITRATION USING SULPHIDE ION SELECTIVE ELECTRODE

M. Dimeski and D. Tošev

Faculty of Chemistry, University,, Kiril and Metodij“ — Skopje

Reaction between dithiophosphates and methalic ions (Ag^+ and Hg^{+2}) used for determiantion dithiophosphates.



End point is determined with potentiometric titration, using selective sulphide electrode No 94. . 16, double junction reference electrode No 90—92 and ionanaliser No 801A.

Potentiometric titrction is possible until 10^{-5} mol/l dithiophosphates. Relative errors is 0,5 to 5%. Titration is possible in presence of strong acids. Possıble is determination mix of dithiophosphate and dithiocarbamate.