

Л.С. Егорова, Н.Е. Вайгант, Т.А. Задкова

Экстракционно-фотометрическое определение палладия в расслаивающейся системе, содержащей воду, тиопирин, трихлоруксусную и ортофосфорную кислоты

Водные растворы трихлоруксусной кислоты имеют интересное свойство расслаиваться на две жидкие фазы при введении высаливателей, в том числе ортофосфорной кислоты [1]. Экстракция ионов металлов в тройной системе с расслоением вода-трихлоруксусная кислота-ортофосфорная кислота характеризуется низкой эффективностью [2], увеличить которую способен реагент, образующий устойчивые комплексы с ионами металлов [3, 4]. К таковым относится тиопирин, как и высаливатели, расслаивающий водные растворы трихлоруксусной кислоты [5, 6]. Фактически речь идет о процессах расслаивания и распределения элементов в четверной системе вода-тиопирин-трихлоруксусная кислота-ортофосфорная кислота [7]. В настоящем сообщении приводятся результаты изучения экстракции палладия, положенные в основу методики его экстракционно-фотометрического определения. Для проведения методики эксперимента использовали следующие растворы: 8,7 моль/л H_3PO_4 , 6,4 моль/л CCl_3COOH , 0,0079 моль/л $PdCl_2$, 0,1 моль/л тиопирин в ортофосфорной кислоте.

Методом изомолярных серий получили оптимальное соотношение кислот CCl_3COOH и H_3PO_4 , при котором наблюдается большой объем органической фазы – 8 ммоль : 11 ммоль. Объем добавляемой воды не должен превышать 8% от общего объема системы, иначе она гомогенизируется. При снятии спектра поглощения комплекса палладия с тиопирином было выявлено два максимума светопоглощения:

1) УФ-область – размытый максимум в пределах $\lambda = 333 - 352$ нм;

2) видимая область $\lambda = 541$ нм.

Определения проводили при $C_{(H_3PO_4)} = 8,7$ моль/л – это видно из зависимости оптической плотности от концентрации H_3PO_4 (рис. 1).

Установлено, что определение можно проводить в интервале 0,1-0,3 моль/л тиопирин (ТП), так как происходит полное связывание палладия в комплекс (рис. 2).

При обработке градуировочных графиков по методу наименьших квадратов были найдены молярные коэффициенты светопоглощения.

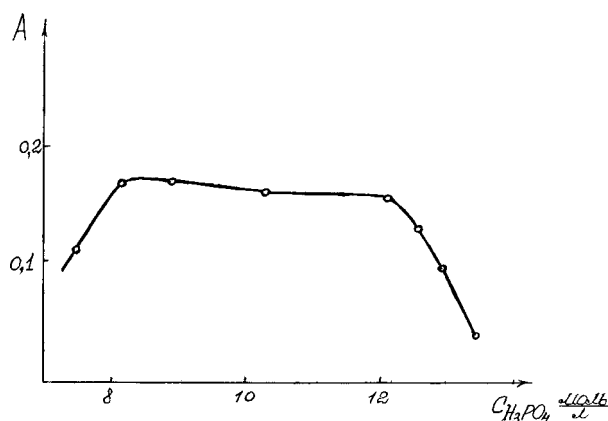


Рис. 1. Зависимость оптической плотности экстракта от концентрации ортофосфорной кислоты ($n_{Pd} = 4,7 \cdot 10^{-4}$ ммоль; $n_{CCl_3COOH} = 16$ ммоль; $n_{C_{11}H_{12}N_2S} = 0,07$ ммоль)

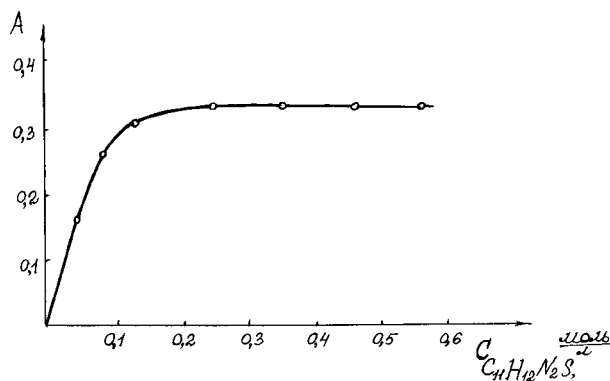


Рис. 2. Зависимость оптической плотности экстракта от концентрации тиопирин ($n_{Pd} = 4,7 \cdot 10^{-4}$ ммоль; $n_{CCl_3COOH} = 16$ ммоль)

Видимая область ($\lambda = 541$ нм): $Y = 984x + 0,029$. Линейность графика соблюдается в интервале концентраций $9,3 \cdot 10^{-5}$ до $6,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л палладия, $\epsilon = 0,9 \cdot 10^3$, он невелик, значит при данной длине волны $\lambda = 541$ нм можно определять высокие концентрации палладия (рис. 3).

Ультрафиолетовая область ($\lambda = 350$ нм): $Y = 22126x - 0,05$. Линейность графика соблюдается в интервале концентраций палладия $0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л – $3,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Молярный коэффициент светопоглощения $\epsilon = 2,2 \cdot 10^4$ (рис. 4).

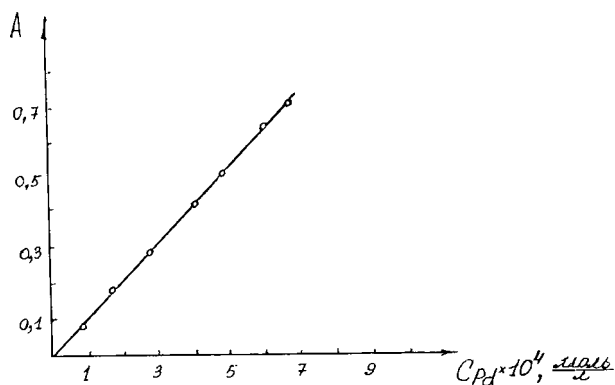


Рис. 3. Градуировочный график для экстракционно-фотометрического определения палладия ($\lambda = 541 \text{ нм}$, $n_{\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}} = 0,07 \text{ ммоль}$)

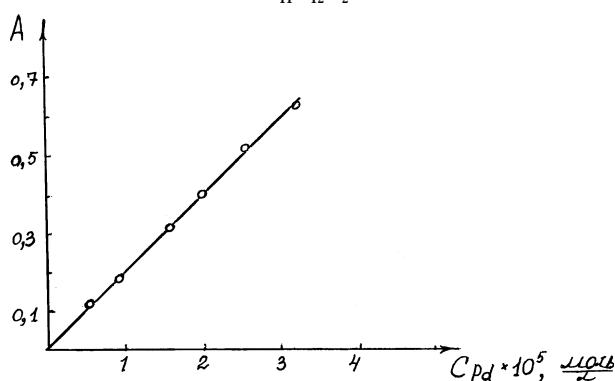


Рис. 4. Градуировочный график для экстракционно-фотометрического определения палладия ($\lambda = 350 \text{ нм}$, $n_{\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}} = 0,07 \text{ ммоль}$)

Рассчитаны кажущиеся коэффициенты светопоглощения (табл. 1).

Проверена воспроизводимость определения палладия в растворах его солей (табл. 2). Ис-

Таблица 1

Значения кажущихся коэффициентов молярного светопоглощения комплекса палладия с тиопирином ($l = 1 \text{ см}$)

Концентрация Pd, моль/л 10^4	A	$\epsilon_{\text{каж}} \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{\text{каж}} \cdot 10^{-4}$
$\lambda = 350 \text{ нм}$			
0,47	0,10	2,13	$2,04 \pm 0,03$
0,94	0,18	1,91	
1,41	0,29	2,06	
1,88	0,39	2,07	
2,36	0,48	2,03	
2,83	0,58	2,05	
3,30	0,67	2,03	
$\lambda = 541 \text{ нм}$			
0,93	0,12	0,13	$0,11 \pm 0,04$
1,80	0,18	0,10	
2,28	0,29	0,13	
3,80	0,40	0,11	
4,70	0,49	0,10	
5,60	0,58	0,10	
6,60	0,68	0,10	

Таблица 2

Определение палладия с тиопирином ($n = 5$ при $\lambda = 350 \text{ нм}$, $n = 7$ при $\lambda = 541 \text{ нм}$)

Взято, мкг a	Найдено, мкг $\chi \pm \epsilon$	Sr	Относительная ошибка, % $\Delta = \frac{\chi - \alpha}{\alpha} \cdot 100\%$
$\lambda = 350 \text{ нм}$			
2,0	$1,7 \pm 0,5$	0,15	15
3,0	$2,8 \pm 0,4$	0,05	6,7
4,0	$3,9 \pm 0,3$	0,03	2,5
6,0	$5,9 \pm 0,3$	0,02	1,7
7,0	$6,8 \pm 0,4$	0,03	2,9
$\lambda = 541 \text{ нм}$			
20,0	$19,7 \pm 0,4$	0,009	1,5
40,0	$39,8 \pm 0,4$	0,004	0,5
60,0	$59,6 \pm 0,7$	0,005	0,7
80,0	$79,3 \pm 0,4$	0,002	0,8
100,0	$99,3 \pm 0,4$	0,002	0,7
120,0	$118,1 \pm 0,8$	0,005	1,6
140,0	$137,8 \pm 0,8$	0,005	1,7

пользуя метод Бента-Френча и Остромысленского-Жоба (метод изомолярных серий) определен состав комплекса, палладий (II) : тиопирин 1 : 4 соответственно, имеющего желто-коричневую окраску.

Изучено мешающее влияние ионов металлов определению палладия (II). Установлено, что определению палладия не мешают: Si, Ni, Sn, As, Fe, Pt, щелочные и щелочно-земельные металлы. Определению палладия мешают следующие элементы: Си, Мо, Ос, Sb, Те, Ai, Ag, Bi.

Разработана методика определения палладия в искусственной модельной смеси никель-пирротинового концентрата, содержащей Si - 0,3%; Al - 1; Fe - 40; Ca - 0,6; Mg - 0,4; S - 16; Ni - 2; Co - 0,1; Cu - 0,6; Pt - 0,0003; Pd - 0,0025%.

Медь является мешающим компонентом в данной модельной смеси. Аскорбиновая кислота оказывает маскирующее действие на медь. Изучено, что при добавлении аскорбиновой кислоты в систему она не оказывает влияния на определение палладия, т.е. оптическая плотность при этом не изменяется. При концентрации аскорбиновой кислоты больше 50 мг/мл происходит существенное смещение оптической плотности.

Методика определения: в систему, содержащую 2,5 мл CCl_3COOH , 1,8 мл H_3PO_4 , 0,7 мл ТП, вносят модельную смесь, содержащую 14 мкг палладия (0,0025%) (общий объем систе-

Таблица 3
Статистическая обработка результатов анализа палладия (II) в искусственной смеси никель-пирротинового концентрата

Введено палладия (II), % 10 ³	Найдено палладия (II), % 10 ³	$\chi \cdot 10^3$	Относительное стандартное отклонение, Sr	$(\chi \pm \delta) 10^3$
2,50	2,46	2,49	$2,81 \cdot 10^{-2}$	2,49±0,02
	2,50			
	2,41			
	2,54			
	2,37			
	2,58			
	2,52			
	2,53			

мы 5 мл). Спустя 3 часа после отстаивания органическую фазу переносят в кюветы ($l = \text{см}$) и измеряют оптическую плотность экстракта.

Содержание в аликвоте палладия (II) находят, используя метод добавок по формуле:

$$C_x = \frac{C_a \cdot A_x}{A_{x+q} - A_x},$$

где C_x – концентрация палладия в исследуемом растворе (мкг/мл); C_a – концентрация палладия в стандартном растворе (мкг/мл); A_x , A_{x+q} – оптическая плотность исследуемого и стандартного растворов.

Массовую долю по отношению к основному компоненту рассчитывали

$$\varpi = \frac{m_{\text{ип}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

Из таблицы 3 видно, что стандартное отклонение $Sr = 2,81 \cdot 10^{-2}$, доверительные границы $(2,49 \pm 0,02) 10^{-3}\%$.

Выводы

1. Исследован спектр поглощения комплекса палладия (II) с тиопирином в УФ и видимой области. В УФ-области наблюдается размытый максимум $\lambda = 333 - 352 \text{ нм}$, в видимой области спектра $\lambda = 541 \text{ нм}$.

2. Выбраны оптимальные условия экстракционно-фотометрического определения палладия (II) с исследуемым реагентом: оптимальное соотношение объемов фаз кислот 1 : 1; интервал кислотности ортофосфорной кислоты составляет 8,6 – 12,0 моль/л, определен интервал концентрации палладия (II), прямолинейная зависимость соблюдается в ультрафиолетовой области: ($\lambda = 350 \text{ нм}$) $0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л до $3,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л; в видимой области: $9,3 \cdot 10^{-5}$ до $6,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($\lambda = 54 \text{ нм}$).

3. Установлен состав комплекса Рд : ТП = 1 : 4.

4. Определены молярные коэффициенты светопоглощения

$$\epsilon_{541} = 9,8 \cdot 10^2;$$

$$\epsilon_{350} = 2,2 \cdot 10^4.$$

5. Изучено влияние посторонних ионов на определение палладия. Разработана методика определения палладия (II) в никель-пирротиновом концентрате и опробирована на модельной смеси.

Литература

- Петров Б.И., Егорова Л.С., Комиссарова С.Н. Физико-химический анализ системы вода-ортофосфорная и трихлоруксусная кислоты // Известия АГУ. №1.
- Вайгант Н.Е., Егорова Л.С., Хлобыстова О.Л., Демидова В.С. Экстракционно-фотометрическое определение фенола в расслаивающихся системах: вода-трихлоруксусная кислота-высаливатель // Моделирование и физико-химические методы исследования: Сб. статей. Барнаул, 2001.
- Акимов В.К., Бусев А.И., Кодуа К.В. Тиопирин и некоторые его производные как аналитические реагенты на палладий и платину // Журнал аналитической химии. Т. 33. №12.
- Долгарев А.В., Лысак Я.Г., Зибарова Ю.Ф. Тиопирин и дитиопирилметан – новые аналитические реагенты. Синтез и свойства // Применение производных пиразолона в аналитической химии: Сб. статей. Пермь, 1977.
- Петров Б.И., Чукин В.М., Яковлева Т.П. Фазовые равновесия в водных расслаивающихся системах с антипирином (тиопирином) и трихлоруксусной кислотой // Журнал общей химии. 1991. Т. 61. №5.
- Петров Б.И., Яковлева Т.П., Чукин В.М., Егорова Л.С. Образование новых экстракционных систем при протолитическом взаимодействии и высаливании органических соединений // Журнал прикладной химии. 1993. №8.
- Петров Б.И., Егорова Л.С., Майданская Е.В. Физико-химический анализ четверной системы вода-тиопирин-трихлоруксусная и ортофосфорные кислоты // Известия АГУ. 1999. №3.