

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ В ВИСМУТО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РУДЕ

Р.А. Алиева, У.М. Абилова, Ф.М. Чырагов

*Бакинский государственный университет, химический факультет
Az1148, Азербайджан, Баку, ул. З. Халилова, 23
u.abilova@mail.ru*

Поступила в редакцию 3 мая 2011 г.

Спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование палладия(II) с 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-хлоразобензолом в присутствии и в отсутствие анионного поверхностно-активного вещества – додецилсульфата натрия. Найдены оптимальные условия комплексообразования и установлен состав однородно- и разнолигандного комплексов. Определены молярные коэффициенты поглощения и константы устойчивости комплексов палладия. Установлена область подчинения закону Бера. Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование. Разработана методика спектрофотометрического определения палладия в висмута-полиметаллической руде № 616-75.

Ключевые слова: палладий(II), спектрофотометрическое определение, комплексообразование, фотометрия, додецилсульфат натрия.

Алиева Рафига Алирза кызы - член корр. НАНА, заслуженный деятель науки, профессор, заведующая лабораторией НИЛ «Экологическая химия и охрана окружающей среды» Бакинского государственного университета.

Область научных интересов – молекулярная спектрофотометрия.

Автор 350 статей.

Абилова Ульвия Муршуд кызы - аспирант Бакинского государственного университета.

Область научных интересов - определение палладия с помощью органических реагентов, спектрофотометрия, концентрирование, разделение палладия в объектах окружающей среды.

Автор 12 публикаций.

Чырагов Фамиль Мусса оглы – заведующий кафедрой аналитической химии Бакинского государственного университета, профессор, доктор химических наук.

Область научных интересов - определение металлов с помощью органических реагентов и разработка методов их разделения.

Автор более 310 публикаций.

Введение

Определение микроколичеств палладия(II) в стандартных и природных объектах до сих пор представляет аналитический интерес и одним из перспективным является спектрофотометрический метод [1-3]. Известно [4], что, как и все платиновые металлы, палладий обладает сродством с серой и образует окрашенные соединения с серосодержащими органическими реагентами. Ионы палладия(II) относятся к ионам металлов с частично заполненными *d*-орбиталями и имеют склонность к образованию прочных комплексов с кислородом и азосодержащими реагентами [3]. Взаимодействие хромофорных хелатообразующих реагентов и ряда поверхностно-активных веществ (ПАВ)

рассмотрены главным образом на примере соединений класса триоксифлуоронов, реагентов трифенилметанового ряда и некоторых азосоединений [5]. Разнолигандные комплексы палладия(II) с азосоединениями в присутствии поверхностно-активного вещества имеют большой практический интерес при фотометрическом определении его в сложных объектах [6-8].

В данной работе исследовано комплексообразование палладия(II) с азосоединением на основе пирогаллола – 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-хлоразобензола в присутствии анионного ПАВ – додецилсульфата натрия, и разработана чувствительная и избирательная методика спектрофотометрического определения палладия в висмута-полиметаллическом образце.

Экспериментальная часть

Реактивы. В работе использовали $1 \cdot 10^{-3}$ М водный раствор реагента (**R**) и $1 \cdot 10^{-2}$ М водно-этанольный раствор додецилсульфат натрия (**ДДС**). Раствор палладия(II) с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ М готовили из соли PdCl_2 по методике [9], концентрацию металла устанавливали гравиметрическим методом с помощью диметилглиоксима. Для создания необходимого значения pH использовали фиксанал HCl ($\text{pH} = 1-2$) и ацетатно-аммиачные буферные растворы ($\text{pH} = 3-11$). Все использованные реагенты имели квалификацию не ниже ч.д.а.

Аппаратура. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре «Lambda 40» (Perkin Elmer) и на фотоэлектроколориметре КФК-2 в кювете с толщиной слоя $l = 1$ см. Величину pH растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом.

Результаты и их обсуждение

Спектры светопоглощения реагента, его комплексов с палладием(II) в присутствии и в отсутствие додецилсульфата натрия исследовали в широком интервале pH среды и длин волн. Установлено, что палладий(II) в кислой среде ($\text{pH} = 1-7$) образует с реагентом окрашенное комплексное соединение с максимальным светопоглощением при $\lambda = 474$ нм. Максимальный выход комплекса наблюдается при $\text{pH} = 3.0-3.5$. Надо отметить, что реагент представляет собой четырехосновную слабую кислоту и в кислой среде ($\text{pH} = 0-5$) находится в молекулярной форме [10] с максимальным поглощением при $\lambda = 424$ нм. При введении додецилсульфата натрия в растворе Pd(II)-R образуется разнолигандное комплексное соединение, при этом наблюдается гипсохромный сдвиг по сравнению со спектром однороднолигандного комплекса (рис. 1) и максимальный выход комплексообразования сдвигается в кислую среду (рис. 2).

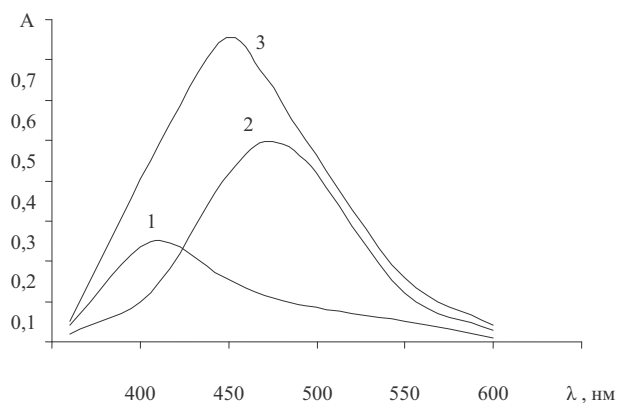


Рис. 1. Спектры светопоглощения комплексов палладия(II): 1 – R, 2 – Pd(II)-R, 3 – Pd(II)-R-ДДС ($C_{\text{Pd}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{R}} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{ДДС}} = 1.6 \cdot 10^{-4}$ М, $\text{pH} = \text{pH}_{\text{опт}}$, $l = 1$ см, фон – H_2O , Lambda 40)

Максимальное поглощение разнолигандного комплекса Pd(II)-R-ДДС наблюдается при $\lambda = 448$ нм и $\text{pH}_{\text{опт}} = 1.0-1.5$.

Для выбора оптимальных условий определений было изучено влияние концентрации реагирующих веществ и температуры на образование комплексов палладия(II). Найдено, что максимальный выход комплекса Pd(II)-R наблюдается при концентрации реагента $8.0 \cdot 10^{-5}$ М, а Pd(II)-R-ДДС – при $1.0 \cdot 10^{-4}$ М R и $1.6 \cdot 10^{-4}$ М ДДС соответственно. Оба комплекса палладия(II) образуются сразу после смешивания растворов компонентов в растворе. Так, например, если однороднолигандный комплекс Pd(II)-R устойчив в течение часа и при нагревании до 50 °С, то разнолигандный комплекс Pd(II)-R-ДДС – в течение более двух часов и при нагревании до 60 °С.

Соотношения реагирующих компонентов в составе образующихся окрашенных комплексов установлены методами относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изомолярных серий (рис. 3, 4) [11]. Установлено, что в однороднолигандном комплексе соотношение компонентов Pd(II)-R = 1:2, а в разнолигандном комплексе Pd(II)-R-ДДС оно составляет 2:3:2. Определено число протонов, выделяющихся в результате комплексообразования, и подтверждены указанные соотношения компонентов в комплексах [12]. Учитывая соотношения компонентов в комплексе, можно составить схему комплексообразования разнолигандного комплекса (рис. 5).

Методом пересечения кривых [13] определены состав и константа устойчивости однороднолигандного комплекса Pd(II)-R и вычислены ступенчатые и общая константы устойчивости разнолигандного комплекса Pd(II)-R-ДДС, с учетом соотношения компонентов в составе: $\lg \beta_1(\text{Pd-R}) = 5.46 \pm 0.04$; $\lg \beta_1(\text{Pd-R-ДДС}) = 6.97 \pm 0.04$. Причина возрастания прочности комплекса Pd(II)-R в присутствии ДДС заключается в по-

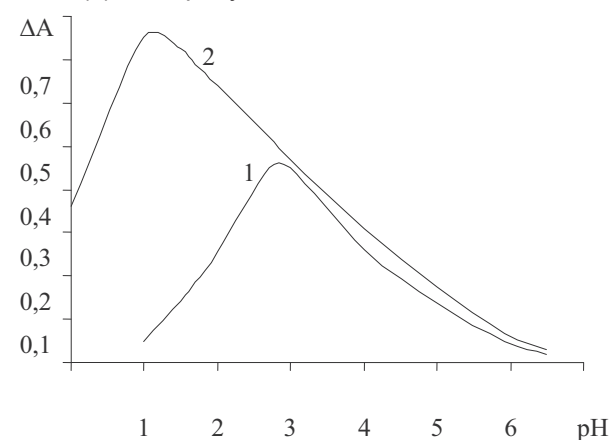


Рис.2. Влияние pH на светопоглощение комплексов палладия(II) при $\lambda_{\text{опт}}$: 1 – Pd(II)-R, 2 – Pd(II)-R-DDS ($C_{\text{Pd}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{R}} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{ДДС}} = 1.6 \cdot 10^{-4}$ М, $\text{pH} = \text{pH}_{\text{опт}}$, $l = 1$ см, фон – H_2O , Lambda 40)

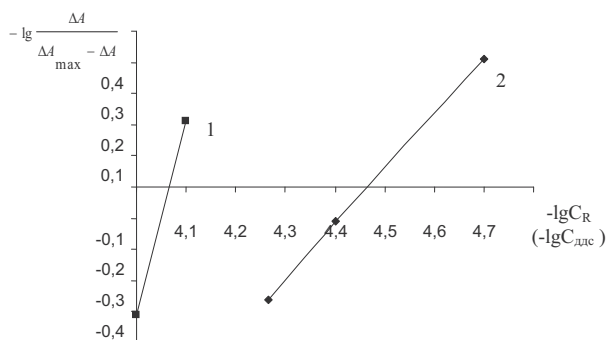


Рис. 3. Определение соотношения Pd(II):R(1):ДДС(2) в составе разнолигандного комплекса методом сдвига равновесия

вышении кислотности комплексообразования, так как максимальный выход однородного комплекса наблюдается при pH = 3.0-3.5, а поглощение разнолигандного комплекса Pd(II)-R-ДДС - при pH_{опт.} = 1.0-1.5. Из этого мы видим, что при введении додецилсульфата натрия в растворе Pd(II)-R наблюдается гипсохромный сдвиг по сравнению со спектром однороднолигандного комплекса. Как правило, это сопровождается и возрастанием ε (молярный коэффициент светопоглощения комплекса), одной из причин которого может быть также увеличение устойчивости разнолигандного комплекса Pd(II)-R-ДДС [5].

Молярные коэффициенты светопоглощения комплексов Pd(II)-R и Pd(II)-R-ДДС соответственно равны $(2.00 \pm 0.02) \cdot 10^4$ и $(3.50 \pm 0.01) \cdot 10^4$.

Градуировочный график линеен в диапазонах концентрации палладия(II) 0.42-5.09 мкг/мл для Pd(II)-R и 0.21-5.09 мкг/мл для Pd(II)-R-ДДС соответственно. При комплексообразовании палладия(II) с реагентом в присутствии и в отсутствие додецилсульфата натрия градуировочная зависимость $A = f(C)$ выражается следующими линейными уравнениями: $A = (1.9 \pm 0.04) \cdot 10^{-1}C - (0.5 \pm 0.02)$ для Pd(II)-R и $A = (2.6 \pm 0.04) \cdot 10^{-1}C + (0.7 \pm 0.02)$ для Pd(II)-R-ДДС. Из

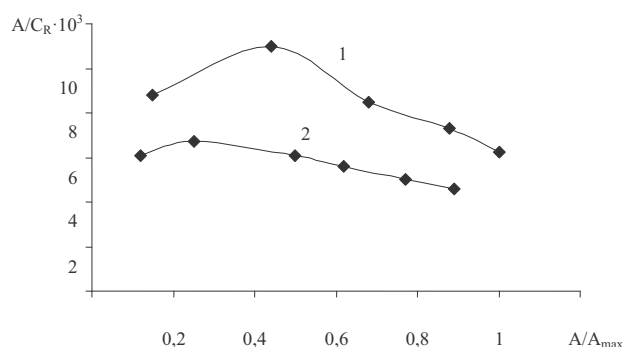


Рис. 4. Определение соотношения Pd(II):R(1):ДДС(2) в составе разнолигандного комплекса методом Старика-Барбанеля

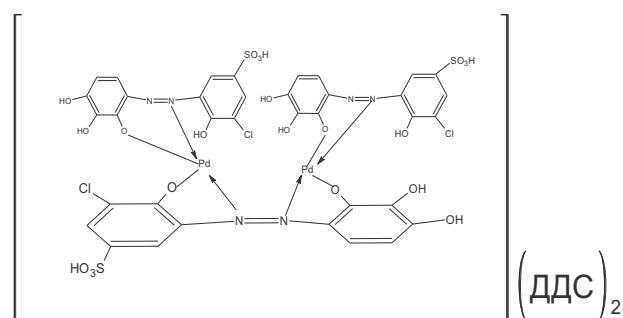


Рис. 5. Схема комплексообразования разнолигандного комплекса Pd(II):R:ДДС = 2:3:2

табл. 1 видно, что, используя предложенный нами разнолигандный комплекс Pd(II)-R-ДДС, можно определять микроколичества палладия в сложных объектах.

Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование палладия(II) с реагентом в присутствии и в отсутствие додецилсульфата натрия. Установлено, что в присутствии додецилсульфата натрия значительно увеличивается избирательность реакции. Так, например, определению палладия(II) в виде разнолигандного комплекса Pd(II)-R-ДДС с погрешностью $\pm 5\%$, не мешают 2000-кратные количества щелочных и щелоч-

Таблица 1

Химико-аналитические характеристики комплексов палладия(II) (n = 6)

Реагент	pH _{опт}	λ _{max} , нм	Соотношение компонентов	Молярный коэффициент светопоглощения комплекса ε _{max}	Интервал выполнения закона Бера, мкг/мл	lg β ₁
R	3.0	474	1:2	20000	0.42-5.09	5.46 ± 0.04
R + DDS	1.0	448	2:3:2	35000	0.21-5.09	6.97 ± 0.04
4-(2-пиридилазо-рhhгезорцин [6]	1.0-5.0 M H ₂ SO ₄	580	1 : 1	11700	0.5-5.0	-
Глицинтимоловый синий[7]	1.68	520	1:1	7800	0-20	-
Нитроксаминазо [8]	3.0 N H ₂ SO ₄	553	1:2	33000	0.02-1.0	-

Таблица 2

Результаты определения палладия(II) в висмут-полиметаллическом образце ($n = 5$, $P = 0.05$)

Введено Pd(II), мкг/мл	Найдено Pd(II), мкг/мл	S_r
0.210	0.214 ± 0.007	0.043
0.424	0.418 ± 0.010	0.039
0.848	0.835 ± 0.019	0.044
1.697	1.706 ± 0.022	0.030
3.393	3.380 ± 0.028	0,021

ноземельных металлов и Cd(II); 300-кратные - Ni(II), Mn(II), Co(II), Zn(II), Al(III); 200-кратные - Cr(III), Pb(II), Zr(IV), Bi(III), Mg(II); 50-кратные - W(VI); 15-кратные - V(V), Cu(II) и (1-5)-кратные Fe(III), Ti(II) и Mo(VI); определению также не мешают более чем 1000-кратные количества щавелевой, лимонной и винной кислот, HPO_4^{2-} , F^- , мочевины, тиомочевина и ЭДТА. А при определении Pd(II) в виде однороднолигандного комплекса не мешают 1200-кратные количества щелочных и щелочноземельных элементов и Cd(II); 250-кратные - Ni(II), Mn(II), Co(II), Zn(II), Al(III); 150-кратные - Cr(III), Pb(II), Zr(IV), Bi(III), Mg(II); 26-кратные - W(VI); (1-5)-кратные - V(V), Cu(II) и 0.6-кратные Fe(III), Ti(II) и Mo(VI); определению также не мешают более 520-кратные количества щавелевой, лимонной и винной кислот, HPO_4^{2-} , F^- , мочевины, тиомочевина и ЭДТА.

Разработанная методика применена для определения палладия(II) в висмут-полиметаллическом образце.

Ход анализа

Проанализирована висмут-полиметаллическая руда № 616-75, в составе которой содержится, % мас.: Cu – 1.32, Pb – 3.88, Zn – 2.02, As – 1.06, Bi – 0.51, Cd – 0.009, Mn – 3.18, Sb – 0.071, остальное - SiO_2 [14].

Навеску образца массой 2.0 г растворяли в графитовом тигле при нагревании в смеси 16 мл HF + 5 мл HNO_3 + 5 мл HCl. Полученную пасту обрабатывали 8 мл HNO_3 при 50-60 °С до полной отгонки HF. Полученный осадок растворяли в дистиллированной воде, а нерастворимую часть отделяли фильтрованием. Полученный раствор переносили в колбу вместимостью 100 мл, добавляли 5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М стандартного раствора палладия(II), доводили до нужного значения pH = 4, разбавляли до метки и перемешивали. Аликвоту раствора помещали в мерную колбу вместимостью 25 мл, приливали 2.5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора реагента и 0.4 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора додецилсульфата натрия и доводили объем до метки с 0.10 М HCl. Оптическую плотность раствора измеряли на приборе КФК-2 при $\lambda = 440$ нм относительно раствора контрольного опыта (R-ДДС) в кювете с толщиной поглощающего свет слоя $l = 1$ см. Результаты спектрофотометрического определе-

ния палладия(II) в висмут-полиметаллическом образце приведены табл. 2.

Выводы

Предлагаемая методика спектрофотометрического определения палладия обладает хорошей чувствительностью и избирательностью, дает возможность определения микроколичеств палладия в сложных объектах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия платиновых металлов / С.И. Гинзбург и [др.]. М.: Наука, 1972. 290 с.
2. Аналитическая химия платиновой группы / [Под ред. Золотова Ю.А., Варшал Г.М., Иванова В.М.]. М.: УРСС, 2003. 306 с.
3. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г. Новые органические реагенты в анализе благородных металлов. Москва: «Металлургия», 1982. 72 с.
4. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд и [др.]. Москва: «Мир», 1975. 531 с.
5. Савин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. 251 с.
6. Волкова М.П., Колесникова Б.П., Косых В.Г. Спектрофотометрического определения палладия в сплавах // Ж. аналит. химии. 1977. Т. 32, № 11. С. 2139-2142.
7. Ригин В.Н., Бабкина Т.А. Спектрофотометрического определения малых количеств палладия в чистых платиновых металлах и их соединениях // Ж. аналит. химии. 1976. Т.31, № 11. С. 2265-2268.
8. Дедков Ю.М., Левина Г.П. Сообщение 1. о-аминоазосоединения как реагенты для фотометрического определения палладия(II) // Ж. аналит. химии. 1971. Т. 26, № 9. С. 558-566.
9. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 261 с.
10. Нагиев Х.Д. Новый вариант фотометрического определения титана в алюминиевых сплавах // Завод. лабор. 2005. Т. 71, № 6. С.13-16.
11. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1972. 407 с.

12. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования некоторых редкоземельных элементов с нитрилтриуксусной кислотой / Астахов К.В. и [др]. // Ж. неорганической химии. 1961. Т. 6. С. 2069-2076.

13. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: «Мир», 1979. 376 с.

14. Арнаутов Н.В. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ: Метод. рекомендации. Новосибирск: ИГиГСО АН СССР, 1987. 204 с.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF PALLADIUM IN BISMUTH-POLYMETALLIC ORE

R.A. Alieva, U.M. Abilova, F.M. Chiragov

*Baku State University, Chemistry department
Baku, Z. Khalilov, 23 street, Az 1148, Azerbaijan
u.abilova@mail.ru*

Spectrophotometrically studied the complexation of palladium (II) with 2,2',3,4-tetrahydroxy-3'-sulfo-5'-chlorazobenzolom in the presence and absence of anionic surfactants - active substance - sodium dodecyl sulfate. Optimal conditions for complexation and set of uniform and mixed-ligand complexes. Molar absorption coefficients and stability constants of complexes of palladium. The area of obedience to the law Ber. The influence of foreign ions and masking substances on the complexation. The developed technique is applied to the spectrophotometric determination of palladium in the bismuth - polymetallic ore № 616-75.

Keywords: palladium (II), spectrophotometric determination, complex formation, photometry, determination, sodium dodecyl sulfate.