

УДК 543.426+546.98

Н.О. ГЕОКЧЯН, А.Г. ХАЧАТРЯН

ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПАЛЛАДИЯ(II) ПИРОНИНОМ Б

Разработан высокочувствительный экстракционно-флуориметрический метод определения микроколичеств палладия в катализаторах с применением основного красителя пиронина Б. Наиболее подходящей экстрагент—смесь хлороформ-трихлорэтилен (3:1), оптимальная кислотность водной фазы рН 3,0-1,0 по серной кислоте, оптимальная концентрация бромид-иона $1,0-2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, оптимальная концентрация красителя $4,2-4,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Диапазон определяемых концентраций палладия 0,6-9,3 мкг в 6 мл водной фазы. Погрешность отдельного определения по предлагаемой методике не превышает 8% относительных.

Известно небольшое число работ, посвященных экстракционно-флуориметрическому определению палладия(II) основными красителями. Ранее для этой цели были использованы эозин, эритрозин, производные антрахинона и родаминовые красители [1-3].

В указанных работах Щербов с сотрудниками проводили экстракцию из сильноокислых ($0,5-7,0$ моль/л по серной кислоте) растворов. Позднее была установлена возможность повышения чувствительности флуоресцентных реакций родамина 6Ж с палладием при проведении экстракции ионных ассоциатов из слабоокислых (рН 2,0) растворов серной кислоты [4].

Настоящее исследование посвящено разработке экстракционно-флуориметрического определения микрограммовых количеств палладия с использованием основного красителя пиронина Б, который для этого ранее не применялся.

Экспериментальная часть. Стандартный раствор палладия(II) готовили растворением навески металлического палладия (99,99%) в концентрированной серной кислоте с добавлением нескольких капель концентрированной азотной кислоты. Рабочие растворы готовили соответствующим разбавлением стандартного раствора. Раствор пиронина Б готовили растворением навески препарата в дистиллированной воде. Равновесные значения рН водной фазы измеряли на рН-метре-милливольтметре рН-121. Спектры поглощения органических экстрактов снимали на спектрофотометре СФ-16, а спектры флуоресценции и значения интенсивности флуоресценции экстрактов измеряли на спектрофлуориметре МРФ-43 фирмы "Перкин-Эльмер".

Для выбора наиболее подходящего экстрагента были испытаны различные органические растворители и их бинарные смеси. Наилучшие результаты получены при использовании смеси хлороформ-трихлорэтилен (3:1). Трихлорэтилен подавляет экстракцию простой соли красителя.

Спектры поглощения и флуоресценции экстракта бромопалладата пиронина Б и "холостого" экстракта, не содержащего палладий, приведены на рис.1. Максимумы на спектрах поглощения наблюдаются при одной и той же длине волны 545 нм, что служит косвенным подтверждением того, что образующееся в системе соединение является ионным ассоциатом. Максимум флуоресценции органического экстракта бромопалладата пиронина Б наблюдается при 575 нм.

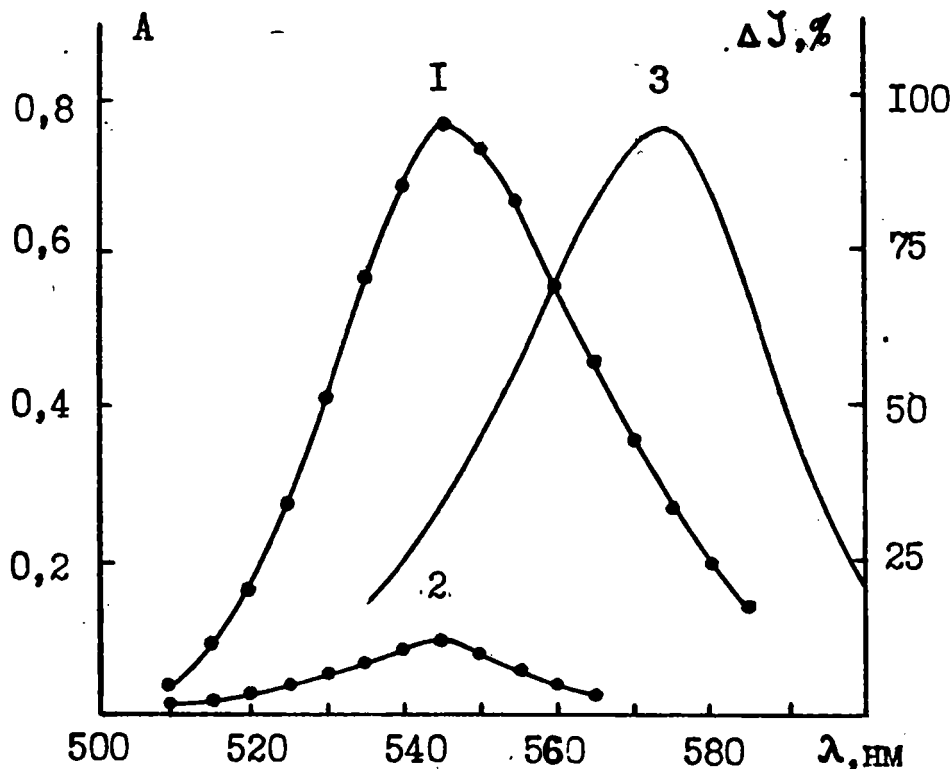


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (3) экстракта бромопалладата пиронина Б и спектр поглощения "холостого" экстракта (2).

Для выяснения оптимальных условий образования и экстракции ионного ассоциата бромопалладата пиронина Б была изучена зависимость интенсивности флуоресценции органических экстрактов от кислотности водной фазы в интервале кислотности от рН 4,0 до 5,0 по серной кислоте (рис.2). Максимальные и постоянные значения интенсивности флуоресценции экстрактов обеспечиваются в достаточно широком интервале кислотности водной фазы (рН 3,0-1,0). Дальнейшие исследования проводили при рН 1,0.

Изучена также зависимость интенсивности флуоресценции органических экстрактов от концентрации аниона-лиганда и красителя. Постоянные и максимальные значения интенсивности флуоресценции экстрактов ионных ассоциатов бромопалладата пиронина Б обеспечиваются при концентрации бромид-иона $(1,0-2,0) \cdot 10^{-4}$ моль/л и пиронина

Б (4,2-4,9)·10⁻⁴ моль/л. Образующийся ионный ассоциат переходит из водной фазы в органическую при 1-2-минутном встряхивании, причем степень извлечения составляет 90,2%. Интенсивность флуоресценции органических экстрактов остается неизменной в течение 48 часов.

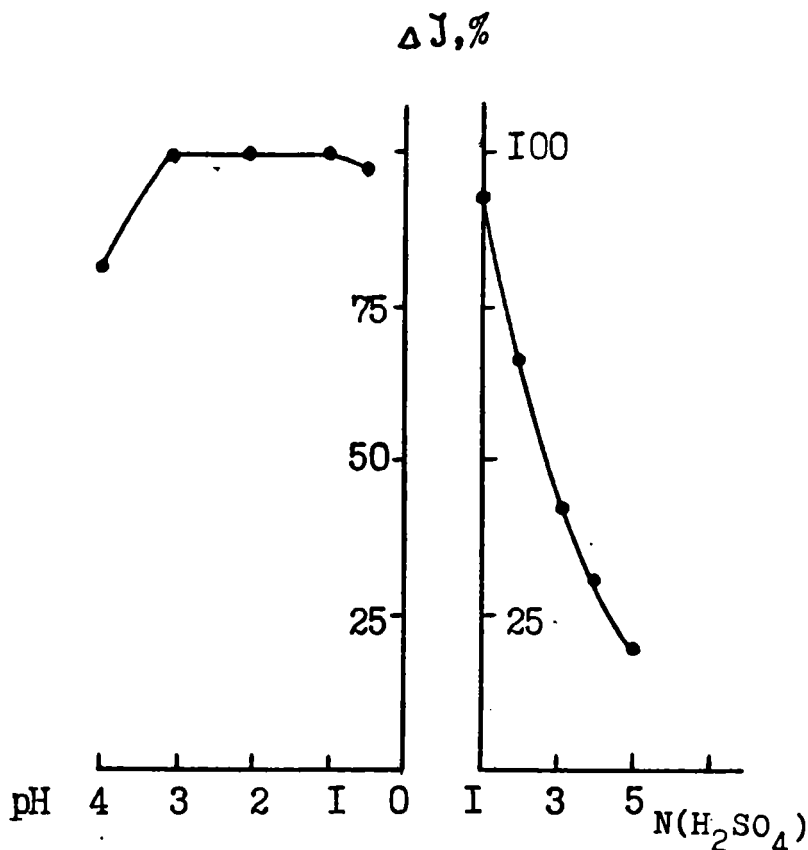


Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции экстрактов бромопалладата пирина Б от кислотности водной фазы.

Диапазон определяемых концентраций палладия составляет 0,6-9,3 мкг в 6мл водной фазы ($C_{мин.,0,95}=0,02\text{мкг/мл}$). В установленных оптимальных условиях изучена избирательность экстракции палладия(II) в виде бромопалладата пирина Б и найдено, что определению 2,35мкг палладия в 6мл водной фазы не мешают миллиграммовые количества ионов магния, цинка, алюминия, меди(II), кобальта(II), никеля(II) и нитрат-ионы. Определению мешают соизмеримые количества ионов палладия(III), золота(III), сурьмы(V) и платины(IV).

На основании полученных данных разработана методика экстракционно-флуориметрического определения палладия в катализаторах.

Ход определения. Навеску тонкоизмельченного препарата (образца катализатора) массой примерно 0,1г переносят в коническую колбу вместимостью 100мл, смачивают 2-3мл дистиллированной воды, добавляют 10-20мл концентрированной серной кислоты и 10-15 капель концентрированной азотной кислоты. После прекращения бурной реакции раствор выпаривают до влажных солей на водяной бане. Затем добавляют 10-15мл серной кислоты (раствор с pH 1.0) и нагревают до растворения солей. Фильтруют, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 100мл, доводят объем до метки дистиллированной водой.

К аликвотной части раствора (0,4мл) добавляют в делительной воронке 1,0мл $1 \cdot 10^{-3}$ M раствора бромиды калия и 1,2мл 0,0125%-ного раствора пиронина Б, создают оптимальную кислотность, доводят объем водной фазы до 6мл при помощи раствора серной кислоты с рН 1,0 и встряхивают в течение 1-2 минут с равным объемом смеси хлороформ-трихлорэтилен (3:1). Разделяют фазы и измеряют интенсивность флуоресценции органических экстрактов. Содержание палладия в исследуемом образце определяют при помощи градуировочного графика.

В стандартном образце катализатора с паспортным содержанием палладия 0,565% по предлагаемой методике найдено $(0,560 \pm 0,044)\%$ при степени надежности $P=0,95$ и $n=6$.

Кафедра аналитической химии

Поступило 17.06.1991

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Щербов Д.П., Иванкова А.И., Лисицина Д.Н., Введенская И.Д. Цветная и флуоресцентная реакция палладия с гетероциклическими аминами и галогенопроизводными флуоресцена.—Ж.аналит.химии, 1977, т.32, №10, с.1932.
2. Щербов Д.П., Иванкова А.И., Введенская И.Д., Гладышева Г.П. —Сб.: Исследования цветных и флуоресцентных реакций для определения благородных металлов. Алма-Ата: Изд-во КазИМС, 1969, с.9.
3. Иванкова А.И., Введенская И.Д., Гладышева Г.П., Щербов Д.П. —Сб.: Исследования в области химических и физикохимических методов анализа минерального сырья. Алма-Ата: Изд-во КазИМС, 1972, вып.2, с.15.
4. Григорян Л.А., Микаелян Дж.А., Тараян В.М. Экстракционно-флуориметрическое определение палладия(II) родамином 6Ж.—Уч.зеп.ЕГУ, 1979, №2(141), с.110.

Ն.Օ.ԳՅՈԿՉՅԱՆ, Է.Գ.ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

ՊԱԼԼԱԴԻՈՒՄԻ ՄԻԿՐՈԳՐԱՄԱՅԻՆ ԲԱՆԱԿՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՊԻՐՈՆԻՆ Բ - ՈՎ ԵԲՍՐԱԿՑԻՈՆ ՖԼՈՒՐԻՄԵՏՐԱՓԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մշակված է կատալիզատորներում պալադիումի միկրոքանակների որոշման բարձրազգայուն էքստրակցիոն - ֆլուորաչափական եղանակ պիրոնին Բ հիմնային ներկանյութի կիրառությամբ: Առավել հարմար լուծահանիչը բլորոֆորմ-տրիքլորէթիլեն (3:1) խառնուրդն է: Հաստատված են լուծահանման համար օպտիմալ պայմանները: Պալադիումի որոշվող կոնցենտրացիաները կազմում են 0.6-9.3 մկգ 6 մլ ջրային ֆազում: Առանձին որոշման սխալը չի գերազանցում 8%-ը:

N.O. GEOGCHIAN, H.G. KHACHATRIAN

EXTRACTION-FLUORIMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF PALLADIUM BY "PYRONIN-B"

S u m m a r y

High sensitive extraction-fluorimetric method for determination of palladium in catalysts using basic dye pyronin B has been worked out. Chloroform-trichloroethylene (3:1) mixture is the most convenient extragent. The optimal conditions for extraction have been determined. The concentration range for palladium is 0,6-9,3 mcg in 6 ml water phase.

The error of determination is less than 8%.