

## ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ПАЛЛАДИЯ ПИРОНИНОМ Б

Н. О. ГЕОКЧЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 II 1990

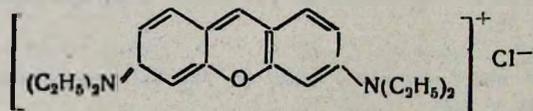
Изучено взаимодействие основного красителя пиронина Б с бромпалладатом. Показано, что в системе образуется ионный ассоциат состава 2:1. Определены оптимальные условия экстракции образующегося соединения смесью (3:1) хлороформа с трихлорэтиленом. Разработана методика экстракционно-абсорбциометрического определения палладия в катализаторах с диапазоном определяемых содержания палладия 1,4—30,0 мкг в 6 мл водной фазы. Среднее значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения  $\bar{\epsilon}_{546} = 1,0 \cdot 10^6$ .

Рис. 3, библиографические ссылки 7.

Ранее экстракционно-фотометрическое определение микрограммовых количеств палладия осуществлялось, в основном, с использованием окрашенных хелатных соединений палладия (II) [1, 2]. Сравнительно высокая устойчивость бромпалладат-анионов создает возможность для экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств палладия с применением ионных ассоциатов с соответствующими основными красителями, из которых для этой цели были использованы красители антипиринового [3], тиазинового [4] и акридинового [5—7] рядов. Следует отметить, однако, что предлагаемые в упомянутых работах методики определения не отличаются высокой чувствительностью и широким диапазоном определяемых концентраций.

Настоящее исследование посвящено изучению взаимодействия основного красителя пиронина Б с бромпалладат-ионами и имеет целью разработку экстракционно-абсорбциометрического метода определения микроколичеств палладия в различных объектах, в частности, в катализаторах.

Краситель пиронин Б имеет следующее строение:



Стандартный раствор палладия готовили растворением точной навески металлического палладия (99,99%) в 9 н серной кислоте с добавлением нескольких капель конц. азотной кислоты. Рабочие растворы готовили разбавлением исходного стандартного раствора. Раствор пиронина Б готовили растворением навески препарата квалификации «ч.д.а.» в дистиллированной воде. Органические растворы-

тели квалификация «ч.», «ч.д.а.» или «х.ч.» дополнительной очистке не подвергали.

Равновесные значения рН водной фазы контролировали при помощи рН-метра-милливольтметра «рН-121» со стеклянным электродом. Спектры поглощения и значения оптических плотностей водных фаз и органических экстрактов измеряли на спектрофотометре «СФ-16».

Нами установлено, что бромпалладат-ионы с катионом пиронина Б образуют ионный ассоциат, который извлекается из водной фазы в органическую различными органическими растворителями. Следует отметить, что хлорпалладат-ионы в этом смысле не реагируют, что, по-видимому, определяется различиями в размерах указанных ионов. Наиболее пригодным экстрагентом для ионного ассоциата бромпалладата с пиронином Б является смесь (3:1) хлороформа с трихлорэтиленом. Трихлорэтилен в данной смеси используется для подавления экстракции простой соли красителя. Значения оптической плотности «холостых» экстрактов с данным экстрагентом не превышают 0,10 единиц оптической плотности.

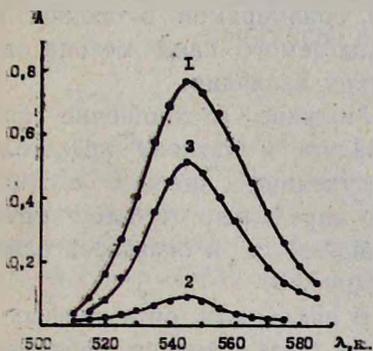


Рис. 1 Спектры поглощения экстрактов бромпалладата пиронина Б (1), «холостого» экстракта (2) и водного раствора бромпалладата пиронина Б (3).

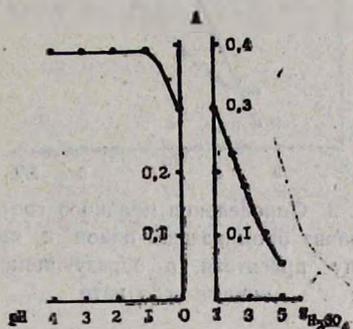


Рис. 2 Зависимость оптической плотности экстрактов бромпалладата пиронина Б от кислотности водной фазы:

$$C_{Pd} = 7,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л; } l = 0,5 \text{ см;}$$

$$C_{\text{краситель}} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;}$$

$$C_{\text{бром:да}} = 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Спектры поглощения водного раствора пиронина Б, «холостых» экстрактов и экстрактов бромпалладата пиронина Б представлены на рис. 1. Максимумы на спектрах во всех трех случаях наблюдаются при одной и той же длине волны ( $\lambda = 545 \text{ нм}$ ), что свидетельствует об образовании именно ионного ассоциата.

Для выявления оптимальных условий образования и экстракции ионного ассоциата была изучена зависимость оптической плотности органических экстрактов от кислотности водной фазы в интервале от рН 4,0 до 5,5 и по серной кислоте (рис. 2). Максимальные и постоянные значения оптической плотности хлороформ-трихлорэтиленовых экстрактов обеспечиваются в области рН 4,0—1,0. Дальнейшие исследования были проведены при рН 1,0. Была изучена также зависимость оптической плотности экстрактов от концентрации пиро-

нина Б и бромид-ионов. Оптимальными являются концентрации пирина Б  $(0,8—1,5) \cdot 10^{-3}$  и бромид-ионов  $(0,5—0,7) \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Образующийся ионный ассоциат переходит в органическую фазу при 2—3-минутном встряхивании, степень извлечения 87%. Оптическая плотность экстрактов остается неизменной в течение 20 ч. Градуировочный график прямолинеен в интервале содержаний палладия 1,4—30,0 мкг в 6 мл водной фазы. Среднее значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения, рассчитанное из данных градуировочного графика, составляет  $\bar{\epsilon}_{545} = 1,0 \cdot 10^5$ . Значения молярного коэффициента светопоглощения могут служить критерием для оценки чувствительности фотометрических методов. В литературе не описано методов фотометрического и экстракционно-фотометрического определения палладия, обладающих чувствительностью, соизмеримой с таковой для предлагаемого нами метода определения палладия.

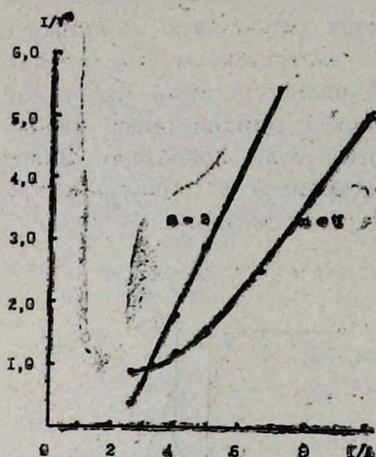


Рис. 3. Определение мольного соотношения бромпалладат-ионов к катиону красителя в образующемся ионном ассоциате.

Мольное соотношение бромпалладата к катиону красителя в образующемся ионном ассоциате было определено методом прямой линии Асмуса и оказалось равным 1:2 (рис. 3).

В найденных оптимальных условиях была изучена избирательность экстракции палладия в виде бромпалладата пирина Б, в результате чего установлено, что определению 4,7 мкг палладия в 6 мл водной фазы не мешают миллиграммовые количества ионов алюминия, никеля, магния, кобальта, нитрат-ионов. Определению мешают соизмеримые количества ионов таллия (III) и золота (III).

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

Выполнение определения. Навеску тонкоизмельченного препарата (образца катализатора) 0,1—0,5 г переносят в коническую колбу вместимостью 100 мл, смачивают 2—3 мл дистиллированной воды, добавляют 10—15 мл 0,5 н серной кислоты и несколько капель конц. азотной кислоты. После прекращения бурной реакции раствор выпаривают на водяной бане до влажных солей. При необходимости эту операцию повторяют, затем добавляют 10—15 мл 0,1 н серной кислоты, закрывают колбу воронкой и упаривают до минимального объема 2—3 мл. Эту операцию повторяют 2—3 раза и под конец упаривают до влажных солей. Добавляют в колбу 10—15 мл 0,1 н серной кислоты и отфильтровывают в 25 мл мерную колбу, доводя объем до метки дистиллированной водой.

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

Выполнение определения. Навеску тонкоизмельченного препарата (образца катализатора) 0,1—0,5 г переносят в коническую колбу вместимостью 100 мл, смачивают 2—3 мл дистиллированной воды, добавляют 10—15 мл 0,5 н серной кислоты и несколько капель конц. азотной кислоты. После прекращения бурной реакции раствор выпаривают на водяной бане до влажных солей. При необходимости эту операцию повторяют, затем добавляют 10—15 мл 0,1 н серной кислоты, закрывают колбу воронкой и упаривают до минимального объема 2—3 мл. Эту операцию повторяют 2—3 раза и под конец упаривают до влажных солей. Добавляют в колбу 10—15 мл 0,1 н серной кислоты и отфильтровывают в 25 мл мерную колбу, доводя объем до метки дистиллированной водой.

К алиquotной части полученного раствора (1—2 мл) в делительной воронке добавляют 0,7 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствора бромиды калия, 1,5 мл 0,025% раствора пиронина Б и доводят объем до метки 6 мл раствором серной кислоты с рН 1,0. Добавляют 6 мл смеси (3:1) хлороформа с трихлорэтиленом и встряхивают в течение 2—3 мин. После разделения фаз измеряют оптическую плотность органических экстрактов. Содержание палладия в исследуемом образце катализатора рассчитывают по градуировочному графику или определяют методом добавок. В качестве раствора сравнения используют «холостой» экстракт, не содержащий палладия и имеющий такой же состав по остальным компонентам.

В стандартном образце катализатора с паспортным содержанием палладия 0,50% по приведенной выше экстракционно-фотометрической методике найдено  $0,48 \pm 0,03\%$  палладия при степени надежности  $P = 0,95$  и  $n = 6$ .

**ՊԱԼԼԱԴԻՈՒՄԻ ՄԻԿՐՈԳՐԱՄԱՅԻՆ ՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՐՍՈՐԲ-ՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՊԻՐՈՆԻՆ Բ-ՈՎ**

Ե. Օ. ԳԵՈՎԳՅԱՆ Ե. Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ

Հետազոտվել է հիմնային ներկանյութ պիրոնին Բ-ի փոխազդեցությունը բրոմալալադատի հետ: Հաստատվել է, որ համակարգում առաջանում է հոնական ասոցիատ 2:1 հարաբերությամբ: Որոշվել են էքստրակցիայի օպտիմալ պայմանները: Մշակվել է կատալիզատորներում պալադիումի որոշման էքստրակցիոն-արսորբցիոմետրիկ եղանակ:

**EXTRACTIVE-ABSORBTIOMETRIC DETERMINATION OF MICROGRAMM AMOUNTS OF PALLADIUM (II) BY PYRONINE B**

N. O. GEOKCHIAN and H. G. KHACHATRIAN

An extractive-absorbtiometric method for the determination of traces of palladium by pironin B has been worked out and optimal conditions has been determined.

It is shown that this method may be used for determination of palladium in catalys.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Гусев С. И., Винькова В. А. — ЖАХ, 1967, т. 22, № 4, с. 552.
2. Чапрасова Л. В., Талипов Ш. Т., Джиянбаева Р. Х. — Научные труды Ташкентского университета, 1967, № 284, с. 76.
3. Пилипенко А. Т., Ольхович П. Ф. — Укр. хим. ж., 1968, т. 34, № 2, с. 83.
4. Гораян В. М., Микаелян Дж. А. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 9, с. 720.
5. Гораян В. М., Микаелян Дж. А. — Уч. зап. ЕГУ, 1983, № 2, с. 98.
6. Гораян В. М., Микаелян Дж. А. — Манучарян Л. А. — Уч. зап. ЕГУ, 1985, № 2, с. 101.
7. Микаелян Дж. А. — Уч. зап. ЕГУ, 1986, № 3, с. 98.