

Р.П. Дейч, Х.Я. Левитман

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ

Из большого числа описанных в литературе фотометрических реагентов на палладий особого внимания заслуживают серосодержащие органические соединения, способные наряду со связью Pd - S давать прочную связь с аминным азотом [1-3]. Высокие аналитические достоинства таких реагентов оправдывают их отыскание и всестороннее изучение.

Нами проведено спектрофотометрическое исследование взаимодействия палладия (П) с рубеановодородной кислотой* и установлено, что в зависимости от порядка смешения реагирующих компонентов в системе образуются различные рубеанаты состава PdR [4] и PdR₂ [5]. Количественные определения элемента должны основываться на образовании рубеаната PdR, который возникает при смешении реагирующих компонентов в последовательности: соль палладия, рубеановодородная кислота, так как только в этом случае предельно проявляются аналитические возможности реакции, а именно: прочная, интенсивно окрашенная внутрикомплексная соль образуется практически мгновенно; на выход этого продукта не оказывают влияния колебания температуры в широком интервале; допустимо изменение рН среды от 2 до 6. Образование неустойчивого рубеаната состава PdR₂ при обратном порядке смешения компонентов, т.е. в последовательности: рубеановодородная кислота, соль палладия, не протекает количественно и не может быть использовано в аналитической практике. Исключение составляет метод титрования.

В данной работе приводятся сведения по определению палладия (П) при помощи рубеановодородной кислоты дифференциальным спектрофотометрическим методом в трех вариан-

* NH₂·CS·CS·NH₂ в дальнейшем обозначаем через RNH₂.

тах: методом калибровочной кривой, методом добавок и расчетным методом. Эксперимент проведен с 0,002M PdCl₂ в 0,002M HCl и 0,01M этанольным раствором рубеановодородной кислоты, приготовленным по точным навескам дважды перекристаллизованных соответственно из воды и спирта препаратов PdCl₂, марки "чда" и NH₂·CS·CS·NH₂, фирмы "Reanal". Концентрация раствора хлорида палладия проверялась весовым методом по реакции с диметилглиоксимом [6]. Измерение оптической плотности проводилось на спектрофотометре СФ-4.

Стандартные растворы для построения калибровочного графика готовились в мерной посуде на 50 мл, в которую в указанной последовательности вводили 10 мл 0,02M HCl, 1,5 мл 0,5%-ного раствора желатина, переменные количества соли палладия в интервале 0,1-1,4 мг; 2 мл 0,01M RNH₂ и воду до метки. Оптическая плотность их измерялась сразу же после приготовления относительно нулевого раствора, содержащего 0,532 мг палладия и все остальные компоненты смеси в 50 мл при толщине поглощения слоя 10 мм.

Калибровочные графики строились в координатах $C_{Pd} - D^l$ и были рассчитаны на основании экспериментальных данных методом наименьших квадратов. Для расширения предела определяемых концентраций использован метод двусторонней дифференциальной спектрофотометрии. Решением системы уравнений выявлен следующий вид калибровочной кривой: $y = -0,576 + 1,1093x$.

Полученные результаты определения, обработанные методом математической статистики, представлены в табл. 1.

Табл. 1. Погрешность определения палладия рубеановодородной кислоты

Число опытов, n	Введено Pd, мг/50 мл x	Среднее арифметич. найд. знач. \bar{x}	Дисперсия S^2	Средняя квадратическая ошибка $S_{\bar{x}}$	Точность $\epsilon_{0,95}$	Относительная погрешность $\pm \frac{\epsilon}{\bar{x}} \times 100\%$
9	0,8512	0,8496	$664 \cdot 10^{-8}$	$8,58 \cdot 10^{-4}$	$19,73 \cdot 10^{-4}$	0,22

При определении палладия методом добавок в мерной посуде на 50 мл составлялись по три смеси всех ингредиентов. Первая смесь, принимаемая нами за нулевой раствор, содержала 10 мл 0,02М HCl, 1,5 мл 0,5%-ного раствора желатина, 4 мл исследуемого раствора соли палладия и 2,0 мл 0,01М RN₂. Общий объем ее доводился до метки водой. Во вторую смесь исследуемый раствор вводился на определенное количество миллиметров больше, чем в первую. Третья смесь составлялась аналогично второй с добавлением сверх того 0,1064 мг палладия в виде 1 мл 0,001М PdCl₂. Оптическая плотность двух последних смесей измерялась относительно первой при толщине поглощающего слоя 10 мм. Количество палладия в объеме исследуемого раствора, равном разности его во второй и первой смеси, рассчитывалось по формуле

$$c_x = c_a \frac{D'_x}{D'_a}$$

где c_a — количество мг палладия в объеме титрованного раствора добавки, равное 0,1064 мг; D'_x — оптическая плотность второй смеси, измеренная относительно первой; D'_a — разность относительных оптических плотностей третьей и второй смеси.

Результаты проведенных определений представлены в табл. 2.

Табл. 2. Определение палладия методом добавок

№ определения	C _a , мг	D' _x	D' _a	Палладий, мг		Ошибка, %
				взято	получено	
1	0,1064	0,225	0,112	0,2128	0,2138	+0,47
2	0,1064	0,445	0,111	0,4256	0,4265	+0,26
3	0,1064	0,662	0,114	0,6384	0,6345	-0,61

Расчетный метод позволяет определить количество исследуемого вещества c_x по формуле:

$$c_x = D'_x \cdot F + c_0$$

где C_0 - количество определяемого вещества в нулевом растворе сравнения, мг; F - фактор пересчета, равный отношению разности концентраций двух растворов к значению относительной оптической плотности более концентрированного из них, т.е. $F = \frac{C_2 - C_1}{D'_x}$; D'_x - оптическая плотность исследуемого раствора, измеренная относительно нулевого раствора.

Для определения палладия расчетным методом была приготовлена серия смесей, в 50 мл которых содержалось 10 мл 0,02М HCl, 1,5 мл 0,5%-ного раствора желатина; переменное количество от 0,5 до 1,6 мг палладия и 2 мл 0,01 M NH₂. Смесей с концентрацией палладия 0,532 мг/50 мл и 0,9576 мг/50 мл были использованы в качестве нулевых растворов, а несколько других - для нахождения фактора пересчета. Оптическая плотность исследуемых смесей измерялась по отношению к одному из нулевых растворов при толщине поглощающего слоя 10 мм. Найденная величина фактора пересчета, равная 0,961, была применена для определения неизвестного количества палладия (табл. 3).

Табл. 3. Определение палладия расчетным методом.

Содержание палладия в исследуемом растворе, мг/50 мл			D'_x	Относительная ошибка, %
C_0 , мг	взято	получено		
0,532	0,9044	0,8995	0,383	-0,54
0,532	1,0640	1,0589	0,549	-0,48
0,532	1,2236	1,2316	0,729	+0,65
0,9576	1,2768	1,2809	0,336	+0,32
0,9576	1,4360	1,4397	0,501	+0,26
0,9576	1,5960	1,5851	0,625	-0,69

В аналитической характеристике метода большое место занимают чувствительность используемой реакции и избирательность реактива к определяемому элементу.

Для оценки чувствительности реакции иона палладия (П) с рубеановодородной кислотой нами определен гаммовый показатель абсолютной чувствительности [7]. При pH=3 и длине вол-

ны 400 нм он равен 0,053, что позволяет по классификации В. И. Кузнецова с сотрудниками отнести используемую реакцию к категории чувствительных.

Избирательность рубeanоводородной кислоты по отношению к палладию обуславливается химической природой ее и состоянием кислотно-щелочного равновесия в анализируемом растворе. Согласно существующим представлениям [8] реактивы с сульфгидрильной группой взаимодействуют в водных средах только с элементами, образующими в присутствии воды устойчивые сульфиды. В связи с этим щелочные, щелочно-земельные металлы, а также Al, Ti, Zr, Hf, Th и другие могут мешать определению палладия при помощи рубeanоводородной кислоты. К элементам, реагирующим с этим реактивом, по сводным данным Ксавьера [9], относятся Co, Ni, Pb, Cd, Tl, Cu, Ag, Au, Pt, Fe. Но первые пять из них образуют рубeanаты только в щелочных и нейтральных средах и поэтому не мешают определению палладия в кислой среде. Взаимодействие платины и ртути с рубeanоводородной кислотой в условиях определения палладия протекает очень медленно. Если измерять оптическую плотность анализируемого раствора непосредственно после приготовления, присутствие ионов указанных металлов не сказывается на результатах определения палладия. Мешающее действие железа (III) маскируется связыванием его во фторидный комплекс. Мешает определению медь.

Особого внимания заслуживает рубeanоводородная кислота как реактив на палладий при определении его в сплавах с серебром. Применяемый в настоящее время метод анализа сплавов Ag - Pd сводится к отделению серебра в форме AgCl и последующему гравиметрическому определению палладия диметилглиоксимом [10]. Метод точный, но очень трудоемкий. Поставленные нами на искусственных смесях опыты показали, что после отделения серебра хлоридом калия количественное определение палладия может быть проверено любым из предложенных методов при помощи рубeanоводородной кислоты. При этом упрощается методика определения и значительно сокращается время анализа, а погрешность не превышает 1%.

В ы в о д ы

1. Разработан дифференциальный спектрофотометрический метод определения палладия (II) при помощи рубeanоводородной

кислоты в трех вариантах: методом калибровочной кривой, методом добавок и расчетным методом. Результаты определения обработаны методом математической статистики.

2. Определен гаммовый показатель абсолютной чувствительности реакции взаимодействия палладия (П) с рубеоноводородной кислотой.

3. Изучено влияние на результаты анализа большого количества ионов.

4. Предложена и опробована на искусственных смесях методика определения палладия при помощи рубеоноводородной кислоты в сплавах его с серебром.

Л и т е р а т у р а

1. F.E. Beamish Talanta, 12, № 8, (1965).
2. В.И. Кузнецов, Ю.А. Банковский, А.Ф. Иевиньш. ЖАХ, 13, № 3 (1958).
3. P. Râu, I. Xavier. J. Indian Chem. Soc. 8, № 38 (1961).
4. Х.Я. Левитман, Р.П. Дейч. Изв. АН БССР. Серия химических наук, № 4 (1967).
5. Р.П. Дейч, Х.Я. Левитман. Изв. АН БССР. Серия химических наук, № 1 (1973).
6. В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт, Д.И. Гофман. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., (1960).
7. В.И. Кузнецов, Л.М. Буданова, Л.А. Ненашева. Сб. трудов Всесоюзного заочного политехнического института (ВЗПИ). Серия "Химия", № 39 (1967).
8. В.И. Кузнецов. ЖАХ, 6, № 5 (1951).
9. I. Xavier. P. Râu. J. Indian Chem., Soc. 35, № 3 (1958).
10. В.М. Иванов. ЖАХ, 22, № 5 (1967).