

УДК 546.98+543.25+668.8

Г. Г. ДАРБИНЯН, А. Р. МКРТЧЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА, А. Г. ХАЧАТРЯН

«БИАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ» И  
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
ПАЛЛАДИЯ (II) ЙОДИДОМ

Методами амперометрии и спектрофотометрии изучено взаимодействие палладия (II) с йодидом. Определены оптимальные условия протекания химических и электрохимических процессов. Выявлены пределы концентраций палладия (II), подчиняющихся основным законам амперометрии ( $1 \cdot 10^{-3}$  –  $1 \cdot 10^{-7}$  М) и спектрофотометрии ( $3 \cdot 10^{-6}$  –  $5 \cdot 10^{-5}$  М). Предложен метод определения палладия (II) в электролите палладирования. Относительная погрешность определения при обоих методах находится в допустимых пределах (2–7,3%).

Методы определения палладия в значительной степени основаны на процессах комплексообразования, а в качестве реагентов в основном используются органические соединения. Для определения палладия (II) в рудах предложен новый реагент – N'-додецил-N''-(натрий-пара-амино-бензолсульфонат)тиомочевина, при этом в ацетатном буфере образуется стабильный желтый комплекс [1, 2]. Для определения следовых количеств палладия применен метод спектрофотометрии тепловых линз. В качестве реагента использован 2-(3,5-дихлорпиридилазо)-5-диметиламино-нафталин [3]. Комплекс палладия (II) с 2,2'-дитиоанилином применен для определения палладия в сплавах, синтетических смесях и катализаторах [4]. Для спектрофотометрического определения палладия (II) предложены производные тиомочевины (аллил-, фенил-, N,N- и N,N'-дифенилтиомочевины). Выявлены пределы концентраций палладия (II), подчиняющихся основному закону фотометрии, проведена сравнительная характеристика реагентов [5–7]. Известно, что палладий образует довольно прочные комплексные соединения с хлорид-, бромид- и йодид-ионами. Из них только йодид предложен для определения палладия. При турбидиметрическом титровании палладия (II) йодидом калия для ускорения коагуляции используют центрифугирование. Результаты определения по этому методу несут в себе значительные погрешности [8]. Красно-коричневый комплекс  $[PdCl_4]^{2-}$  при взаимодействии с перхлоратом тетрабутиламмония экстрагируется хлороформом [9]. Описан метод определения следовых количеств палладия (II), основанный на взаимодействии йодидного комплекса

палладия с родамином 6Ж. Мольное соотношение реагирующих компонентов Pd(II):R:Г=1:2:4 [10]. Один из самых простых и доступных методов осаждения палладия (II) йодидом калия применен для его амперометрического титрования по току окисления реагента [11].

Для вышеприведенных методов определения палладия (II) характерно то, что вновь синтезированные реагенты, не обладая особой чувствительностью, малодоступны, что ограничивает их широкое применение. В некоторых случаях в качестве экстрагентов необходимо использовать органические растворители (бензол, хлороформ и др.).

Метод амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами («биамперометрическое» титрование) имеет ряд преимуществ по сравнению с обычным амперометрическим титрованием. К ним относятся: простота схемы, возможность титрования в неводных средах, отсутствие побочных анодных процессов, минимальная величина остаточного тока, более четкая индикация конечной точки титрования, более широкий интервал концентраций определяемого иона за счет увеличения чувствительности.

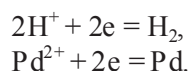
Целью настоящей работы является детальное изучение взаимодействия палладия (II) с йодидом методами амперометрического титрования с двумя поляризованными электродами и спектрофотометрии с применением в качестве реагента доступного для работы йодида калия. Предварительно было установлено, что водный раствор йодида калия при хранении в темном месте не подвергается окислению в течение недели.

**«Биамперометрическое» определение.** Стандартный раствор палладия (II) готовили по методике, описанной в [5]. Рабочий раствор KI готовили растворением точно взятой навески перекристаллизованного препарата в дистиллированной воде.

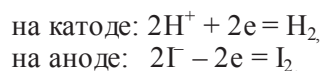
Амперометрическое титрование проводили на собранной амперометрической установке. Были применены платиновые электроды ( $S=1 \text{ см}^2$ ). Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре СФ-4А.

При титровании с двумя индикаторными (поляризованными) электродами важно правильно выбрать приложенное к ним напряжение. Для этой цели исследуются вольт-амперные характеристики всех соединений, участвующих в реакции. На фоне 0,1 М растворов серной, соляной и азотной кислот четко отмечается волна восстановления палладия (II). В анодной области начиная с 0,8 В регистрируется окисление йодид-ионов. «Биамперометрическое» титрование палладия (II) йодидом калия проводили при различных напряжениях. Наиболее четкие и воспроизводимые кривые наблюдаются при 0,6 В. До достижения конечной точки титрования наблюдается незначительное понижение тока.

В этих условиях при отсутствии веществ, способных окисляться, катодными процессами являются реакции восстановления ионов водорода и палладия (II):



При достижении конечной точки титрования наблюдается резкое возрастание тока, обусловленное следующими электродными реакциями:



Кривая титрования имеет  $\Lambda$ -образный вид, перегиб достаточно четкий, соответствующий мольному соотношению  $\text{Pd(II)}:\text{I}^- = 1:2$ . При этом визуально отмечается выпадение черного осадка. При титровании различных количеств палладия (II) выяснилось, что его определение возможно в интервале  $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-7}$  M растворов палладия (определяемый минимум равен 0,01 мкг/мл), что превышает интервал оптимальной концентрации при титровании по току окисления йодида (определяемый минимум 0,25 мкг/мл). При «биамперометрическом» методе относительная погрешность определения не превышает 2%.

**Спектрофотометрическое определение.** Взаимодействие палладия (II) с йодидом протекает по следующим стадиям. Вначале образуется осадок  $\text{PdI}_2$ , что используется при «биамперометрическом» определении. При избытке йодида калия образуется комплексное соединение  $\text{K}_2[\text{PdI}_4]$ , вследствие чего становится возможным спектрофотометрическое определение палладия. На процесс комплексообразования существенное влияние оказывают концентрации палладия, йодида, а также кислотность среды. Показано, что в интервале pH 1,0–7,0 при концентрации палладия (II) менее 3,8 мкг/мл образуется комплексное соединение. Максимальное значение оптической плотности соответствует  $\lambda_{\text{max}} = 406$  нм. Это значение достигается сразу же после добавления реактива и остается неизменным в течение 30 мин. С использованием метода мольных отношений подтверждается соотношение  $\text{Pd(II)}:\text{I}^- = 1:4$ .

Подчиняемость основному закону спектрофотометрии наблюдается в интервале  $3 \cdot 10^{-6} - 4,25 \cdot 10^{-5}$  M (0,38–5,25 мкг/мл). Определяемый минимум 0,19 мкг/мл. Из данных градуировочного графика рассчитан молярный коэффициент светопоглощения  $\varepsilon_{406} = 1,75 \cdot 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. На основании полученных результатов предложен спектрофотометрический метод определения палладия в электролите палладирования.

*Ход анализа.* В мерную колбу (25,0 мл) помещали аликвотный объем электролита палладирования. После создания кислотности pH 2–3 добавляли 15 мл 5%-го раствора KI, доводили объем до метки дистиллированной водой. Затем измеряли оптическую плотность образовавшегося комплекса при  $\lambda = 406$  нм. Концентрацию палладия определяли по данным градуировочного графика. При средних значениях содержания палладия (2,52 мкг/мл) относительная погрешность определения 7,3%.

*Кафедра аналитической химии*

*Поступила 02.11.2006*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ma Donglan, Cui Fengling – Anal. Lett., 2002, v. 35, № 2, p. 413–415 (РЖХ, 02.13–19Г, 139).
2. Ma Donglan, Ling Guosheng – Anal. Lett., 2002, v. 33, № 12, p. 25–33 (РЖХ, 01.01–19Г, 151).
3. Zhang Xiaoling, Yan Hongtao – Anal. Chem, 2000, v. 30, № 1, p. 75–78 (РЖХ, 02.13–19Г, 173).

4. **Gholivang Mohammad Bagher** – Talanta, 2000, v. 52, № 6, p. 1055–1057 (PЖХ, 01.02–19Г, 166).
5. **Мкртчян А.Р., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г.** – Ученые записки ЕГУ, 2004, № 3, с. 65–68.
6. **Мкртчян А.Р., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г.** – Хим. журнал Армении, 2005, т. 58, № 4, с. 26–31.
7. **Мкртчян А.Р.** – Хим. журнал Армении, 2005, т. 58, № 4, с. 116–122.
8. **Бимиш Ф.** Аналитическая химия благородных металлов. Ч.2. М.: Мир, 1961, с. 101–104.
9. **Das S., Das H.** – J. Indian. Chem Soc., 1998, v. 75, № 1, p. 178–180 (PЖХ 1999, 3Г, 154).
10. **Ramalingom Pillai A.** – Indian. J. Chem A, 1997, v. 36, № 4, с. 342–344, (PЖХ 2000.02–19Г, 166).
11. **Сонгина О.А., Захаров В.А.** Амперометрическое титрование. М.: Химия, 1979, с. 228–229.

Հ. Հ. ՂԱՐԱԻՆՅԱՆ, Ա. Ռ. ՄՇԻՏՉՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ, Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ(II)-Ի «ԲԻԱՄՊԵՐԱՉԱՓԱԿԱՆ» ԵՎ  
ՍՊԵԿՏՐԱԼՈՒՄԱՉԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՅՈՂԻԴԻԴ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ամպերաչափության և սպեկտրալուսաչափության եղանակներով ուսումնասիրվել է պալադիում(II)-ի փոխազդեցությունը յոդիդի հետ: Որոշվել են քիմիական և էլեկտրաքիմիական գործընթացների օպտիմալ պայմանները: Բացահայտվել են ամպերաչափության ( $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-7}$  M) և սպեկտրալուսաչափության ( $3 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-5}$  M) հիմնական օրենքներին ենթարկվելու պալադիումի կոնցենտրացիաների սահմանները: Առաջարկվել է պալադիումապատման էլեկտրոլիտներում պալադիում(II)-ի որոշման եղանակ: Որոշման հարաբերական սխալը գտնվում է թույլատրելի սահմաններում (2–7,3%):

H. H. DARBINYAN, A. R. MKRTCHYAN, G. N. SHAPOSHNIKOVA, H. G. KHACHATRYAN

«BIAMPEROMETRIC» AND SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION  
OF PALLADIUM BY IODIDE

Summary

An interaction of palladium (II) with iodide has been studied by means of amperometry and spectrophotometry methods. The optimal conditions for proceeding of the chemical and electrode processes have been determined. The limits of palladium (II) concentrations submitting to the amperometry ( $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-7}$  M) and spectrophotometry ( $3 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-5}$  M) main laws have been estimated. A method for determination of palladium (II) in the palladiumplating electrolytes has been suggested. The relative error of the determination is within permissible limits (2–7,3%).