

УДК 543+542.61+535.2+549.271.1+668.813

Н. О. ГЕОКЧЯН, К. Х. АВАКЯН, А. А. ЕГИАЗАРЯН,
ДЖ. А. МИКАЕЛЯН, А. Г. ХАЧАТРЯН

РИВАНОЛ КАК НОВЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ПАЛЛАДИЯ (II)

Изучено взаимодействие анионного комплекса палладия (II) с красителем акридинового ряда риванолом. Образующееся соединение экстрагируется изоамилацетатом. Максимальное светопоглощение как для водных растворов красителя, так и для экстрактов ионного ассоциата, а также для “холостых” экстрактов наблюдается при одной и той же длине волны – $\lambda=365$ нм.

В условиях оптимальной кислотности (рН 2 по серной кислоте) палладий практически количественно ($R = 88,5\%$) извлекается при однократной экстракции в течение одной минуты. Добавляемые в систему оптимальные количества составляют: 0,6 мл раствора йодида калия с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и 0,6 мл 0,05%-ного раствора риванола.

Изоамилацетатные экстракты окрашенного ионного ассоциата подчиняются основному закону фотометрии при содержании палладия (II) в водной фазе в интервале 0,3–3,8 мкг/мл.

Кажущийся коэффициент молярного светопоглощения составляет $1,8 \cdot 10^4$ л моль⁻¹ см⁻¹.

Установлено молярное соотношение между тетрагидропалладатом (II) и катионом риванола в образующемся окрашенном ионном ассоциате, которое равно 1:1.

Изучено влияние посторонних и сопутствующих ионов на определение палладия (II) с помощью риванола.

Разработанная методика экстракционно-абсорбциометрического определения палладия апробирована на различных катализаторах органического синтеза.

Риванол – основной краситель акридинового ряда. Ранее для экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств палладия (II) из акридиновых красителей были использованы акридиновый оранжевый [1], акридиновый желтый [2] и акрифлавин [3].

Данное исследование посвящено изучению возможностей применения еще одного красителя акридинового ряда – риванола для экстракционно-абсорбциометрического определения палладия. С этой целью риванол применяется впервые.

Экспериментальная часть. Препарат красителя риванола получали из медицинского препарата путем перекристаллизации из водного раствора.

Стандартный раствор палладия (II) готовили растворением навески металлического палладия (чистота 99,99%) в 9 н растворе серной кислоты с добавлением нескольких капель концентрированной азотной кислоты с последующей денитрацией. Рабочие растворы палладия (II) готовили соот-

ветствующим разбавлением исходного запасного раствора раствором серной кислоты с pH 1. Титр исходного запасного раствора палладия (II) устанавливали диметилглиоксиматным методом [4].

Растворы йодида калия и риванола готовили растворением точных навесок препаратов в дистиллированной воде.

Оптическую плотность исследуемых экстрактов тройного комплексного соединения измеряли на спектрофотометре СФ-16, а равновесные значения pH – при помощи милливольтметра pH-121.

Одним из важных условий для проведения экстракции является вопрос выбора растворителя. С этой целью были использованы различные органические растворители и их бинарные смеси. Наиболее пригодным экстрагентом из опробованных оказался изоамилацетат.

Сняты спектры светопоглощения органических экстрактов ионного ассоциата, “холостых” экстрактов и водных растворов красителя – риванола. Максимум светопоглощения на оптических спектрах в видимой области наблюдается при одной и той же длине волны ($\lambda = 365 \text{ нм}$) при довольно низких значениях оптической плотности “холостых” экстрактов ($A_{\text{хол}} = 0,03$).

Совпадение максимумов светопоглощения может служить косвенным, однако достаточно убедительным подтверждением факта образования именно ионного ассоциата с преобладающим электростатическим характером связи между катионом красителя и анионом тетраiodопалладата (II).

Для выяснения оптимальных условий образования и экстракции тетраiodопалладата (II) была изучена зависимость оптической плотности изоамилацетатных экстрактов от кислотности водной фазы в интервале pH 4–1 и 0,5–5,0 н по серной кислоте.

Максимальные значения оптической плотности, а следовательно, и максимальное извлечение ионного ассоциата наблюдаются при pH 2.

Была изучена также зависимость оптической плотности экстрактов от концентрации аниона-лиганда, которым в данном случае является йодид-ион, и концентрации красителя. Постоянные и максимальные значения оптической плотности экстрактов ионного ассоциата тетраiodопалладата (II) риванола обеспечиваются при добавлении 0,6 мл раствора йодида калия с концентрацией $1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ и 0,6 мл 0,05%-ного раствора риванола.

Образующийся ионный ассоциат переходит из водной фазы в органическую при одноминутном встряхивании. Степень извлечения составляет $R = 88,5\%$, что было определено методом повторного экстрагирования [5]. Оптическая плотность изоамилацетатных экстрактов тетраiodопалладата (II) риванола, полученных в оптимальных для образования и экстракции условиях, остается постоянной в течение 5–10 минут.

Соотношение объемов водной и органической фаз 2:1. Экспериментальным путем показано, что можно существенно повысить чувствительность определения при анализе разбавленных промышленных производственных растворов изменением соотношения объемов водной и органической фаз до 8:1.

Диапазон определяемых концентраций палладия составляет 0,3–3,8 мкг/мл . Из данных градуировочного графика было рассчитано значение кажущегося коэффициента молярного светопоглощения окрашенного ионного ассоциата тетраiodопалладата (II) риванола $\epsilon_{365} = 1,8 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Предел обнаружения палладия, рассчитанный из тех же данных по 3s-критерию, составляет 0,033 мкг/мл .

Мольное соотношение тетраидопалладата (II) к катиону риванола в образующемся ионном ассоциате было определено методом прямой линии Асмуса и оказалось равным 1:1.

В найденных оптимальных условиях была изучена избирательность экстракции палладия (II) риванолом. Полученные результаты приведены в таблице.

Допустимые мольные соотношения ионов при экстракционно-абсорбциометрическом определении палладия. $C_{Pd(II)} = 1,41 \cdot 10^{-5}$ моль/л в конечном объеме водной фазы. Оптимальные условия приведены в тексте.

Ион элемента	$K = C_{\text{ион}}/C_{\text{р1}}$
Mg(II)	$2,12 \cdot 10^3$
Ni(II)	$0,49 \cdot 10^3$
Cd(II)	$1,06 \cdot 10^3$
Cu(II)	$4,20 \cdot 10^3$
Al(III)	$0,49 \cdot 10^3$
Co(II)	$4,20 \cdot 10^3$
Zn(II)	$2,69 \cdot 10^3$
Mn(II)	$1,06 \cdot 10^3$
хлориды	$1,86 \cdot 10^3$
определению мешают платина (IV) и золото (III).	

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

Кафедра аналитической химии

Поступила 22.10.1999

ЛИТЕРАТУРА

1. Тараян В.М., Микаелян Дж.А. Экстракционно-абсорбциометрическое определение палладия акридиновым оранжевым. – Ученые записки ЕГУ, 1983, № 2 (153), с. 98–101.
2. Микаелян Дж.А., Тараян В.М., Манучарян Л.А. Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств палладия основным красителем акридиновым желтым. – Ученые записки ЕГУ, 1985, № 2 (159), с.100–104.
3. Микаелян Дж.А. Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств палладия(II) основным красителем акрифлавином. – Ученые записки ЕГУ, 1986, № 3 (163), с. 98–102.
4. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1960, 667 с.
5. Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы анализа. М., Наука, 1970, с.34.

ՌԻՎԱՆՈԼԸ ՈՐՊԵՍ ՆՈՐ ՌԵԱԳԵՆՏ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-
ԱՔՍՈՐԲԵՑԻՈՄԵՏՐԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄԻ (II)
ՄԻԿՐՈԳՐԱՄԱՅԻՆ ԶԱՆԱԿՆԵՐԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Ամփոփում

Հետազոտվել է պալադիումի(II) անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը ալկրիդինային շալքի ներկանյութ ռիվանոլի հետ: Առաջացող միացությունը լուծահանվում է իզոամիլացետատով: Առավելագույն լուսակլանումը ինչպես ներկանյութի ջրային լուծույթների, այնպես էլ միացության և «կույր» էքստրակտների համար դիտվում է միևնույն ալիքի տակ՝ $\lambda = 365 \text{ nm}$:

Օպտիմալ թթվության պայմաններում ($\text{pH } 2$ ըստ ծծմբական թթվի) պալադիումը(II) գործնականորեն քանակապես ($R = 88,5\%$) լուծահանվում է մեկ թույն տևողությամբ միանվագ էքստրակցիայի այդյունքում: Կալիումի յոդիդի և ներկանյութի ավելացվող օպտիմալ քանակներն են՝ $0,6 \text{ մլ } 1 \cdot 10^{-2} \text{ մոլ/լ}$ կոնցենտրացիայով և $0,6 \text{ մլ } 0,05\%$ -անոց լուծույթներից համապատասխանաբար: Գունավոր իոնական ասոցիատի իզոամիլացետատային էքստրակտները ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկվում են $0,3\text{--}3,8 \text{ մկգ/մլ}$ պալադիումի պարունակության սահմաններում:

Լուսակլանման թվացող մոլային գործակցի արժեքը հավասար է $1,8 \cdot 10^4 \text{ լ} \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{սմ}^{-1}$:

Որոշվել է պալադիումի(II) յոդիդային կոմպլեքսի և ռիվանոլի կատիոնի միջև մոլային հարաբերությունը, որը $1:1$ է:

Ուսումնասիրվել է խանգարիչ և ուղեկցող իոնների ազդեցությունը ռիվանոլի օգնությամբ պալադիումի ոլոշման վրա: Մշակված էքստրակցիոն-աքսորբցիոմետրական եղանակը կիրառվել է օրգանական սինթեզի կատալիզատորներում պալադիումի ոլոշման համար:

N. O. GEOKCHIAN, K. Kh. AVAKIAN, A. A. YEGHIAZARIAN,
J. A. MICKAELIAN, A. G. KHACHATRIAN

RIVANOL AS A NEW REAGENT FOR EXTRACTION-
ABSORBTIOMETRIC DETERMINATION OF PALLADIUM (II)
MICROGRAM AMOUNTS

Summary

An interaction of palladium (II) anionic complex with dye of acridine row rivanol has been studied. Formed compound could be extracted by iso-amylacetate. Maximal extinction for dye aqueous solutions and for extracts of compound and "blind" extracts as well is observed at the same value of wavelength – 365 nm .

Under optimal acidity conditions ($\text{pH } 2$ by sulphuric acid) palladium (II) is extracted practically quantitatively ($R=88,5\%$) during 1 minute shaking. The optimal quantities of potassium iodide and dye are correspondingly $0,6 \text{ ml}$ of $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ and $0,6 \text{ ml}$ of $0,05\%$ solutions. The iso-amylacetic extracts of coloured ionic associate are submitted to the main law of spectrophotometry in the $0,3\text{--}3,8 \text{ mcg/ml}$ range of palladium (II) contents.

Effective coefficient of molar extinction equals to $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

The molar ratio between palladium (II) iodide complex and rivanol in forming compound has been determined, which is 1:1.

The influence of interfering and accompanying elements on the determination of palladium using rivanol has been studied.

Extraction-absorbtiometric methods elaborated have been applied for determination of palladium in various samples of catalysts of organic synthesis.