

**ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
ПАЛЛАДИЯ 2-ОКСИ-5-ТРЕТ-ОКТИЛТИОФЕНОЛОМ****Э.Ф.ТЕЙМУРОВ****НИПИ Гунпроморнефтегаз****tehmir78@mail.ru**

*Исследовано взаимодействие 2-окси-5-трет-октилтиофенола (ООТФ) с ионами палладия в экстракционных системах. Показано, что при их взаимодействии образуется окрашенное, хорошо растворимое в изобутиловом спирте соединение, на основании которого разработан экстракционно-фотометрический метод определения палладия в искусственной смеси, анодном никеле и никелевом порошке.*

Большое число работ посвящено использованию нитрозо-Р-соли для фотометрического определения палладия [1]. Осуществлено колориметрическое определение палладия п-нитрозодифениламином и тиооксином [2], с применением органических растворителей.

Многочисленные работы посвящены определению палладия различными органическими реагентами [3,4] в различных условиях. Среди предложенных реагентов, заметное преимущество имеют нитрозо-Р-соль (ГОСТ 19863.11-80), дитизон [5], п-нитрозодифениламин и 8-меркаптохинолин [2], 2-меркаптобензимидазол [4,7], сульфонитрофенол М [4, 6].

2-окси-5-алкилтиофенолы с ионами палладия образуют окрашенные соединения, и в отличие от других металлов, растворяются исключительно в спиртах. Экстракция палладия подробно изучена для ООТФ, представляющего наибольший аналитический интерес [8].

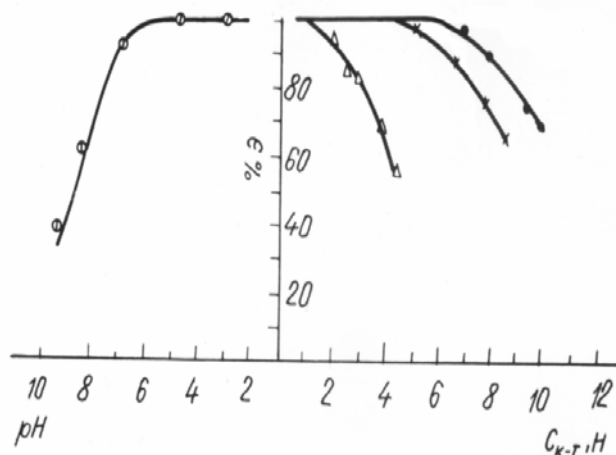
**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Синтез 2-окси-5-трет-октилтиофенола (ООТФ) осуществляли восстановительным расщеплением ди- и полисульфидов пара-трет-октилфенола. П-трет-октилфенол синтезировали алкилированием фенола с диизобутиленом, полученного при взаимодействии трет-бутилового спирта и серной кислоты [9]. Растворы ООТФ в различных органических растворителях готовили по точной навеске. Для приготовления раствора палладия 0,2002 г хлористого палладия  $PdCl_2 \cdot 2H_2O$  марки «ч» растворяли в 70 мл дистиллированной воды, и в мерной колбе объем доводили до 100мл. Электронные спектры снимали на спектрофотометре СФ-26. Измерение рН растворов осуществлялся на приборе иономер универсальный ЭВ-74. Для фотометрирования экстрактов использовался прибор ФЭК-56М.

ООТФ из соляно-, серно- и фосфорнокислых растворов при однократной экстракции количественно и селективно извлекает палладий с образованием ус-

тойчивого, интенсивно окрашенного комплекса, что позволяет определить палладий с высокой чувствительностью.

Установлено, что при экстракции 0,1 М раствором ООТФ в изобутиловом спирте нижним пределом оптимальной среды образования экстрагируемого соединения является рН 6. Верхний предел количественной экстракции зависит от природы минеральной кислоты и составляет для соляной 1,5 н, серной – 4,5 н и фосфорной – 6 н (рис.1).



**Рис.1.** Экстракция палладия 2-окси-5-трет-октилтиофенолом в зависимости от концентрации водородных ионов и природы минеральных кислот (○-ацетатно-аммиачный буфер; Δ - HCl; × - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; • - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

Соотношение палладия к ООТФ в составе экстрагируемого соединения, установленное методом сдвига равновесия, близко к 1: 2. Значение логарифма константы экстракции, рассчитанное в интервале концентрации ООТФ в изобутиловом спирте,  $6 \cdot 10^{-4} - 18 \cdot 10^{-3}$  моль/л, постоянно и составляет  $5,17 \pm 0,18$ .

Из рис. 2 видно, что максимальное светопоглощение комплексом ООТФ с палладием наблюдается при длине волн 380 нм. Молярный коэффициент поглощения составляет 95800, а чувствительность по Сенделю 0,0011 мкг/см<sup>2</sup>.

Разработана экстракционно-фотометрическая методика определения палладия. Сущность метода определения палладия заключается в следующем: в растворе, содержащем палладий, устанавливают оптимальную кислотность и добавляют к нему соответствующий объем раствора ООТФ (0,02 М) в изобутиловом спирте при соотношении  $V_o : V_b = 1 : 0,6 \div 5,0$ .

После перемешивания фаз в течение 3 – 5 минут, органический слой отделяют, фильтруют и фотометрируют.

Калибровочный график, построенный для оптимальных условий при концентрации палладия в экстракте в пределах от 0,01 до 1,5 мкг/мл, прямолинеен.

Как видно из табл. 1, определению палладия не мешают большие количества щелочных и щелочноземельных элементов железа, кобальта, никеля, хрома, марганца, платины, родия, рутения, иридия, кадмия, цинка, алюминия, примерно 1000-кратные избытки свинца, меди, висмута, олова (125-кратный), мо-

либдена (37-кратный), теллура (375-кратный) и др.

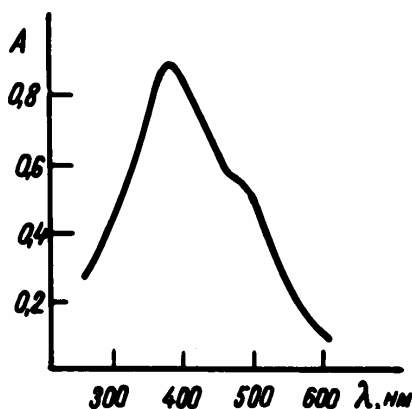


Рис. 2. Светопоглощение 2-окси-5-трет-октилтиофенолятом палладия в изобутиловом спирте.

Сравнительное сопоставление характеристик реагентов для определения палладия показало, что 2-окси-5-трет-октилтиофенолом он определяется более чувствительно и селективно, чем реагентами, описанными ранее (табл.2).

Разработанной методикой, палладий определен в анодном никеле, в никелевом порошке и др. Ошибка при определении содержания палладия составляет 1,53%.

Определение палладия в анодном никеле. Навеску 4,5692 г анодного никеля, содержащего (в %): 0,032 Pt; 0,08 Pd; 0,0019 Rh; 0,001 Ir; 0,002 Ru (остальное составляет никель), растворяют при нагревании в 50 мл царской водки. После растворения раствор выпаривают до влажного остатка. Остаток растворяют в 50 мл дистиллированной воды и выпаривают досуха. Полученный остаток растворяют в 10 мл 0,01 н  $\text{HNO}_3$  или  $\text{HCl}$ , раствор переносят в мерную колбу емкостью 250 мл и разбавляют водой до метки. Из полученного раствора 0,5 мл вводят в пробирку с притертой пробкой, прибавляют 4,5 мл 2 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и экстрагируют 5 мл 0,02 М раствора 2-окси-5-трет-октилтиофенола в изобутиловом спирте при перемешивании в течение 3 минут. После расслаивания фаз органический слой переносят в кювету ( $l = 1\text{ см}$ ) и измеряют оптическую плотность на приборе ФЭК – 56 М на светофильтре №3. Содержание палладия в экстракте находят по калибровочному графику (экстракт содержит 1,5 мкг/мл палладия). В анодном никеле найдено 0,082 % палладия.

Определение палладия в никелевом порошке. Навеску 2,1291 г никелевого порошка, содержащего (в %): 0,028 Pt; 0,071 Pd; 0,0018 – 0,0021 Rh;  $1,6 \cdot 10^{-4}$  Ir;  $5 \cdot 10^{-5}$  Ru (остальное составляет никель) растворяют при нагревании в 20 мл царской водки. После растворения раствор выпаривают до влажного остатка. Остаток растворяют в 20 мл дистиллированной воды и выпаривают досуха. Полученный остаток растворяют в 10 мл 0,1 н  $\text{HNO}_3$  или  $\text{HCl}$ , раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Из полученного раствора 1,0 мл вводят в пробирку с притертой пробкой, прибавляют 4,0 мл 2 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и экстрагируют 5 мл 0,02 М раствора ООТФ в изобутиловом спирте при перемешивании в течение 3-х минут. После расслаивания фаз, органический слой отделяют и фотометрируют, как указано выше. Экстракт содержит 3,0 мкг/мл палладия. В никелевом порошке найдено 0,0705 % палладия.

Таблица 1

**Влияние посторонних ионов на определение палладия 0,01 М раствором  
2-окси-5-трет-октилтиофенола в изобутиловом спирте ( $C_{Pd} = 9 \cdot 10^{-4}$  М)**

Посторонние ионы	Концентрация посторонних ионов, мкг	Оптическая плотность экстракта, А	Соотношение Pd : М
Fe ( III )	120000	0,87	1 : 15000
Sr ( II )	40000	0,85	1 : 5000
Co ( II )	30000	0,90	1 : 3750
Ni ( II )	150000	0,87	1 : 18750
Se ( IV )	700	0,90	1 : 87,5
Cu ( II )	7000	0,90	1 : 875
Pb ( II )	7000	0,89	1 : 875
Bi ( III )	7000	0,89	1 : 875
Mn ( II )	60000	0,87	1 : 7500
Sn ( II )	1000	0,88	1 : 125
Mo ( VI )	300	0,90	1 : 37,5
Te ( IV )	3000	0,89	1 : 375
Cr ( III )	10000	0,85	1 : 1250
Pt ( IV )	30000	0,87	1 : 3750
Ru ( III )	30000	0,87	1 : 3750
Rh ( III )	30000	0,88	1 : 3750
Cd ( II )	60000	0,90	1 : 7500
Mg ( II )	80000	0,88	1 : 10000
Zn ( II )	80000	0,87	1 : 10000
Al ( III )	100000	0,89	1 : 12500
Ba ( II )	80000	0,88	1 : 10000
Ca ( II )	100000	0,87	1 : 12500

Таблица 2

**Сравнительные характеристики методов определения палладия известными органическими реагентами и 2-окси-5-трет-октилтиофенолом**

Реагент	Условия определения			$\lambda$ , нм	$\epsilon$ , $\times 10^4$	Область подчинения закону Бера, мкг/мл	Избирательность
	Среда	Растворитель					
Нитрозо-Р-соль	pH 5,57 до 0,1 н HCl; 0,05 н HNO <sub>3</sub> 2,6 н CH <sub>3</sub> COOH	Вода		510	1,20	0,15-4,0	Определению мешают: Ru, Rh, Fe, Mn, Co, Ni, Cr, Sn, Cu.
Дитизон	≤ 6 н HCl или H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Четыреххлористый углерод		450	4,25	-	Pd определяют после его выделения от Au, Pt, Hg, Ag, Cu и др.
п-нитрозодифениламин	pH 1,8-2,1 или 0,05 н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Вода, диэтил, оксалат, CHCl <sub>3</sub>		546	5,30	0,04-1,0	Pt, Rh, Ru, Ir, Os, Ag не мешают. Cr, Au, Co и др. мешают.
8-меркаптохинолин	≤ 6 н HCl	Хлороформ		286	6,00	0,03-8,0	Не мешают Ag Pt(IV)-1000; Rh, Os-100; Ru-50; Ir-500; Cu-250; Ni-800; Fe -10000.
2-меркаптобензимидазол	0,5-1 н HCl; pH 3-6,5	Вода, этанол, ацетон, н-бутанол		305	7,70	1,6-4,0	Pd:M=1:1000 для Ni, Co, Fe, Cu, Ir; Au(100), (500). Мешают Ag, Pt, Hg, Bi.
Сульфонитрофенол М	≤ 4 н HClO <sub>4</sub> ; ≤ 10 н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Вода		625	8,60	0,04-1,6	Больше 20 мг Ni; 8 мг Fe, Co; 1 мг Cu; больше 4 мг Rh, Pt;

	pH 2-4(HCl)					2мг Os; 1,5мг Ru мешают опр.
2-окси-5-трет-октилтиофенол	0,01-1,5н HCl; 0,01-4,5 н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> или 6 н H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ; pH 1-6	Изобутиловый спирт	380	9,58	0,01-1,5	Не мешают Co, Pt, Ru, Rh-3500; Cu-800; Fe-15000; Ni-20000; Zn-10000; Ag, Bi и большие колич. щелоч-нозем.элемент.

### ВЫВОДЫ

Установлено, что при взаимодействии 2-окси-5-трет-октилтиофенола с палладием образуется окрашенное, растворимое в органическом растворителе, соединение, на основании которого разработан экстракционно-фотометрический метод определения палладия.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Sangal Satendra P. Un agent chromogene interessant: le sel nitroso-R. // Chim. Analyt., 1966, 48, № 6, p. 331-353 ( критический обзор работ по использованию нитрозо-Р-соли ).
2. Банковский Ю.А. Химия внутрикомплексных соединений меркаптохинолина его производных.-Рига: Зинатне, 1978. – 488 с.
3. Анализ и технология благородных металлов. / Труды 8-го совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969 г. – М.: Металлургия, 1971. 469 с.
4. Гинзбург С. И., Езерская И.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов.- М.: Наука, 1972. 614 с.
5. Марченко З. Фотометрические методы определения элементов.- М.: 1964. 902 с.
6. Саввин С.Б., Прописцова Р.Ф., Оханова Л.А. Сульфонитрофенол М – новый реагент на палладий, ниобий и другие элементы. //Ж. Аналит. химии, 1969, №24, с. 1634-1641.
7. Ломакина Л.Н., Алимарин Н.П. Спектрофотометрическое определение палладия 2-меркаптобензимидазолом. // Вестн. МГУ, серия хим., 1966, № 3, с. 109 – 112.
8. А.С. №1264696 (СССР) от 15.06.86. Способ определения палладия в кислых растворах /ИНФХ АН Азерб. ССР; авт. изобрет. Алекперов Р.А., М.М. Мамедов, Э.Ф.Теймуров и др.
9. Исагульянц В.И., Егорова Г.М. Химия нефти. М.: Химия, 1965. – 506 с.

### PALLADIUMUN 2-OKSI-5- ÜÇLÜ-OKTİLTİOFENOL İLƏ EKSTRAKSİYA-FOTOMETRİK TƏYİNİ

E.F.TEYMUROV

### XÜLASƏ

Palladiumun 2-oksi-5-üçlü-oktiltiofenol (OOTF) ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində rəngli, izobutil spirtində daha yaxşı həll ola bilən kompleks birləşmənin əmələgəlmə şəraiti öyrənilmiş və bunun əsasında palladiumun ekstraksiya-fotometrik təyini üsulu işlənilib hazırlanmışdır.

### EXTRACTION AND PHOTOMETRIC DETERMINATION OF PALLADIUM WITH 2-OXY-5-TRET-OKTYLTIOPHENOL

E.F.TEIMUROV

### SUMMARY

The interaction of 2-oxy-5-tret-oktyltiophenol with palladium has been studied. Optimal conditions of the complex formation has been determined. A procedure has been developed to determine palladium by the extraction and photometric method.