

УДК 546.96

Ф. А. ЧМИЛЕНКО, С. Н. ХУДЯКОВА, Ю. В. ЛЕВЧАКОВА

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Днепропетровский национальный университет им. Олеса Гончара

Показана возможность применения 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тиопирона для последовательного фотометрического титрования бинарных аналитических систем: Ru(IV)-Au(III), Ru(IV)-Ag(I), Au(III)-Ag(I) и Au(III)-Pd(II). Результаты проведенного исследования положены в основу разработки методик определения Ru(IV), Pd(II), Au(III) и Ag(I) в сплавах и технологических растворах переработки вторичного сырья. Относительное стандартное отклонение при титровании 14-180 мкг компонента в 20 мл пробы не превышало: 0,04 (Ru, Ag), 0,05 (Au, Pd).

В реальных объектах благородные металлы (БМ) часто содержатся в небольших количествах и, ввиду их близких химико-аналитических свойств, очень трудно провести точный количественный анализ без предварительного разделения компонентов.

Титриметрические методы с инструментальной индикацией конечной точки титрования позволяют определять БМ в широких интервалах их содержания в пробе, включая микрограммовые. При этом возможно определение компонентов без их предварительного разделения. Для этого чаще всего используют S,N-содержащие органические реагенты [1-3]. Поиск новых эффективных аналитических реагентов, которые позволяют определять БМ в сложных смесях, является актуальной аналитической задачей.

Среди серосодержащих органических реаген-

тов производные димеркаптопириона (ДТ) отличаются особенностью поведения в реакциях с БМ. В кислой среде, как правило, образуются малорастворимые комплексы с ДТ, возможно также протекание окислительно-восстановительных процессов. В реакциях Ru(IV, VI) с ДТ комплексообразованию предшествует восстановление металла до его более низкой степени окисления [4,5]. Различия в устойчивости комплексов БМ с ДТ и характер химического взаимодействия компонентов обусловили цель данной работы — установить возможность дифференциального фотометрического титрования компонентов бинарных смесей в их различных сочетаниях.

Экспериментальная часть

~0,01 М раствор Ru(IV) готовили сплавлением навески химически чистого металлического рутения с окислительной смесью NaNO_3 и NaOH

(1:3) в 5-кратном по массе избытке в корундовом тигле при 600°C в течение 2 ч с последующей обработкой плава 6 М HCl, конечный объем составлял 50 мл. Исходный раствор стандартизовали йодометрически и сохраняли в соответствии с рекомендациями [6]. Рабочие растворы готовили в день эксперимента разведением исходных 2 М HCl.

Идентификацию химических форм Ru(III) и Ru(IV) в анализируемых растворах проводили сравнением их электронных спектров с описанными в литературе [7–10].

0,01 М растворы Au(III) и Pd(II) готовили согласно [11] растворением точных навесок металлического золота (99,9%) и металлического палладия (99,9%) в 20 мл смеси (3:1) HCl и HNO₃ при нагревании и доводили до метки дистиллированной водой в мерной колбе.

0,01 М раствор Ag(I) получали растворением точной навески AgNO₃ («ч.д.а.») в концентрированной HNO₃ с последующим разбавлением дистиллированной водой до 6 М по HNO₃ [12].

Концентрацию Au(III), Ag(I) и Pd(II) устанавливали амперометрически по титрованному раствору H₂M.

Методика фотометрического титрования. В кювету с толщиной светопоглощающего слоя 5 см вносили 0,01–0,40 мл исходных растворов Ru(IV), Au(III), Ag(I) и Pd(II), создавая тем самым определенные массовые соотношения компонентов. Учитывая, что метилтиопирондимеркаптиты металлов представляют собой малорастворимые соединения, в реакционную смесь вносили 3–5 капель 1·10⁻³ М раствора поливинилпирролидона (ПВПД, M_r 8,5·10³) как солюбилизатора. Общий объем смеси доводили до 15–20 мл 2 М HCl и титровали (1–3)·10⁻³ М H₂M.

Оптическую плотность измеряли относительно раствора фонового электролита через 30–60 с после прибавления каждой последующей порции титранта на фотоэлектроколориметре КФК-2 или спектрофотометре SPECORD M-40, с помощью которого также регистрировали спектры поглощения анализируемых систем.

Результаты и их обсуждение

Ru(IV)–Au(III). Ранее показано, что оптимальными условиями фотометрического титрования Ru(IV) является 2 М HCl [5], поэтому титрование различных сочетаний данного иона с БМ проводили в этой среде. Согласно литературным данным Au(III), Ag(I) и Pd(II) в кислой среде образуют с ДТ малорастворимые окрашенные комплексы, причем Au(III) не восстанавливается до Au(I). Соотношения металлов к органическому лиганду составляют: Au(III):H₂M=1:1–1:3, а в избытке металла возможно образование биядерного комплекса с соотношением 2:3 [13]; Ag(I):H₂M=1:1 [14]; Pd(II):H₂M=1:2 [3]. Для реакции взаимодействия Ru(IV) с H₂M характе-

рен окислительно-восстановительный процесс, в ходе которого Ru(IV) восстанавливается до Ru(III), для которого возможно образование биядерного комплексного соединения с H₂M [5].

Выбор оптимальных длин волн для фотометрического титрования различных сочетаний БМ осуществляли на основании экспериментальных спектров различных систем (рис. 1). При сливании эквимольных количеств Ru(IV) и H₂M получена система, спектр которой подобен для одной из возможных химических форм Ru(III), присутствующих в 2–4 М HCl – [RuCl₃(H₂O)₃] [9,10]. Не исключено, что при этом образуется малоустойчивый комплекс Ru(III) с H₂M, который разрушается в избытке реагента [4]. Поскольку на полосе светопоглощения системы (рис. 1, кр. 2) при 385 нм наблюдается интенсивный максимум, с учетом различий в светопоглощении продуктов реакции восстановления Ru(IV), комплексов Au(III) с H₂M (рис. 1, кр. 3, 4) и свободных частиц титранта (рис. 1, кр. 1) выбраны рабочие длины волн для титрования: 400, 440 и 490 нм.

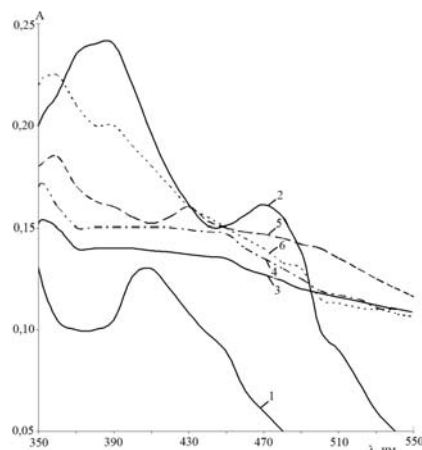


Рис. 1. Электронные спектры поглощения H₂M (1) и смесей Ru(IV)–H₂M=1:1 (2), Au(III)–H₂M=1:1 (3), Au(III)–H₂M=1:3 (4), Ag(I)–H₂M=1:1 (5), Pd(II)–H₂M=1:2 (6) в 2 М HCl, C(H₂M)=C(Ru)=C(Au)=C(Ag)=C(Pd)=1,7·10⁻⁵ М, C(ПВПД)=2·10⁻⁶ М, l=1 см

Различный вид кривых титрования, обусловленный разным типом реакций взаимодействия Ru(IV) (рис. 2, кр. 1) и Au(III) (рис. 2, кр. 2) с H₂M, позволил провести последовательное фотометрическое титрование Ru(IV) и Au(III) в их бинарных смесях, содержащих не менее, чем 2-кратный молярный избыток Au(III). На соответствующей кривой титрования (рис. 2, кр. 3), первая точка перегиба отвечает расходу титранта на восстановление Ru(IV) до Ru(III) в соотношении Ru(IV):H₂M=1:1, а вторая – оттитровыванию Au(III) с соотношением к титранту 1:1,5, с которым можно закончить титрование этой системы. В случае отсутствия рутения в пробе Au(III) воз-

можно оттитровать с соотношением 1:2 (рис. 2, кр. 2). По-видимому, в присутствии Ru(III), который появляется в ходе титрования Ru(IV) в данной системе, Au(III) образует устойчивый биядерный комплекс, в котором реализуется молярное соотношение Au(III):H₂M=2:3. Дальнейшее прибавление титранта не приводило к появлению новых точек перегиба на кривых титрования. Для смесей, содержащих соизмеримые количества Ru(IV) или его молярный избыток по отношению к Au(III), получены кривые фотометрического титрования, согласно которым можно надежно оттитровать лишь один Ru(IV). Такой характер титрования может быть косвенным подтверждением образования разнометального комплекса, в котором закомплексованы частицы Ru(III), а для Au(III) вместо соотношения 1:2 реализуется молярное соотношение 1:1,5.

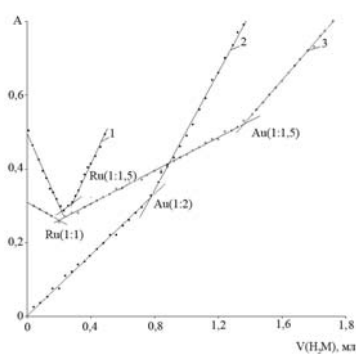


Рис. 2. Кривые фотометрического титрования (мкг):
1 – Ru(21,3); 2 – Au(170,7); 3 – Ru(21,3)–Au(170,7);
C(H₂M)=1,1·10⁻³ М (1, 3) или 2,2·10⁻³ М (2);
λ=440 нм; l=5 см; V_{тп}=20 мл

Идентичные кривые титрования получены при различных рабочих длинах волн: (400–490 нм). Последовательное титрование компонентов смеси Ru(IV)–Au(III) возможно при содержании Ru(IV) от 9,6 до 42,6 мкг в 20 мл пробы в присутствии до 10-кратного массового избытка Au(III). Результаты титрования представлены в таблице.

Ru(IV)–Ag(I). В видимой области спектра 350–470 нм (рис. 1) более интенсивная полоса поглощения характерна для смеси Ru(IV)–H₂M (кр. 2) по сравнению с Ag(I)–H₂M (кр. 5) и H₂M (кр. 1). При увеличении длины волн (>500 нм) различие в величине поглощения возрастает в пользу комплексов Ag(I) с H₂M, что обусловило выбор рабочих длин волн для фотометрического титрования.

Как и следовало ожидать при 440 нм на кривой титрования системы Ru(IV)–Ag(I) (рис. 3, кр. 1) в среде 2 М HCl можно четко определить одну точку перегиба, которая отвечает расходу титранта на взаимодействие с Ru(IV) в молярном соотношении к H₂M 1:1. В этих усло-

виях на кривых титрования не появлялась вторая точка перегиба, согласно которой можно оттитровать Ag(I). Это может быть связано с тем, что при 440 нм светопоглощение незакомплексованных частиц титранта лишь незначительно превышает светопоглощение комплекса Ag(I) с H₂M (рис. 1, кр. 1, 5). Последовательное фотометрическое титрование Ru(IV) и Ag(I) можно провести при 490 нм (рис. 3, кр. 2), при этом на кривой появляются две точки перегиба: первая отвечает расходу титранта на реакцию с Ru(IV), а вторая – с Ag(I). Участок кривой титрования, согласно которому оттитровывается Ag(I) подобен соответствующей кривой данного иона в отсутствие Ru(IV) (рис. 3, кр. 3). Однако, количество титранта, затраченное на образование комплекса AgHM, соответствует стехиометрическому лишь при титровании разбавленных растворов с концентрацией по данному иону ≤1·10⁻⁵ М. При ее увеличении в смеси невозможно оттитровать Ag(I) с достаточной точностью – расход титранта превышал стехиометрическое. По-видимому, интервал времени 30 с, с которым проводили титрование, недостаточный для количественного разрушения AgCl и образования комплекса. Увеличение времени до 1 мин, а также изменение природы фонового электролита на 0,5 М H₂SO₄ или ацетатно-хлоридную смесь (рН=2) не улучшило ход кривых титрования компонентов смеси Ru(IV)–Ag(I).

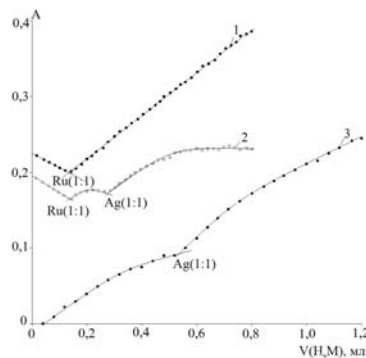


Рис. 3. Кривые фотометрического титрования (мкг):
1,2 – Ru(14,9)–Ag(16,2); 3 – Ag(64,7);
C(H₂M)=1,1·10⁻³ М; 1 – 440 нм; 2, 3 – 490 нм;
l=5 см; V_{тп}=20 мл

Проведено последовательное титрование компонентов бинарной системы Ru(IV)–Ag(I) с различными избытками Ag(I) – до 10-кратного (таблица).

Au(III)–Ag(I). Учитывая ступенчатое комплексообразование Au(III), получены спектры поглощения его комплексов с различным соотношением металла к органическому лиганду, из которых видно, что для спектров комплексов Au(III) с H₂M в интервале длин волн 400–540 нм характерны более интенсивные полосы поглощения (рис. 1, кр. 3, 4), по сравнению с H₂M (рис. 1, кр. 1),

однако мало отличающиеся от соответствующих спектров Ag(I) . Это в последующем учитывали при выборе как оптимальных длин волн титрования, так и концентраций компонентов. Поскольку для комплексов Au(III) с H_2M в кислой среде характерна наименьшая растворимость среди подобных комплексов БМ [3], в том числе, и по сравнению с AgHM , то это обстоятельство могло определить возможность последовательного титрования компонентов в системе $\text{Au(III)}-\text{Ag(I)}$. Как и ожидалось, раздельное определение Au(III) и Ag(I) в смесях с их соизмеримыми молярными количествами или с избытком Ag(I) оказалось возможным при 490 нм, как и в случае системы $\text{Ru(IV)}-\text{Ag(I)}$; при этой длине волны светопоглощение Ag(I) (рис. 1, кр. 5) превышает светопоглощение комплексов Au(III) (рис. 1, кр. 3, 4). Первым титруется золото (1:1,5), вторым — серебро (1:1). При 440 нм получены кривые титрования с одной точкой перегиба (рис. 4, кр. 2), согласно которой можно определить расход H_2M лишь на суммарное оттитровывание Au(III) и Ag(I) с такими же соотношениями.

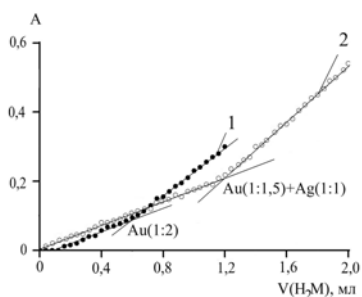


Рис. 4. Кривые фотометрического титрования (мкг):
1 — $\text{Au}(56,9)-\text{Ag}(32,4)$; 2 — $\text{Au}(176,4)-\text{Ag}(32,4)$;
 $C(\text{H}_2\text{M})=1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 1 — 490 нм; 2 — 440 нм; $l=5 \text{ см}$;
 $V_{\text{пр}}=20 \text{ мл}$

Увеличение молярного избытка Au(III) (более 2-кратного) приводит к его оттитровыванию с соотношением 1:2. Согласно кривым титрования (при 440 нм или 490 нм) Au(III) титруется первым, и можно надежно зафиксировать лишь соответствующую точку перегиба (рис. 4, кр. 1). Удовлетворительные результаты получены при определении компонентов в их смесях с молярными соотношениями $\text{Au(III)}:\text{Ag(I)}=(3-1):(1-5)$.

$\text{Au(III)}-\text{Pd(II)}$. В длинноволновой области спектра 400–540 нм для комплексов Pd(II) с H_2M наблюдается достаточно интенсивная полоса поглощения (рис. 1, кр. 6). На фоне 2 М HCl при 440 нм на кривой титрования смеси как с избытком Au(III) , так и Pd(II) — до 10-кратных — можно надежно зафиксировать одну точку перегиба, которая отвечает оттитровыванию Au(III) . В отличие от описанных выше систем, в смеси с Pd(II) для комплексов Au(III) реализуется молярное соотношение 1:2 (рис. 5, кр. 1). По наше-

му предположению разнометальные комплексы, которые, возможно, образуются при участии одновалентного и иона высшей валентности (система $\text{Au(III)}-\text{Ag(I)}$) или при участии свободных частиц Ru(III) (система $\text{Ru(IV)}-\text{Au(III)}$), не появляются при титровании Au(III) в смеси с Pd(II) . Возможно, этот факт и объясняет для данной системы оттитровывание Au(III) с соотношением 1:2 в присутствии Pd(II) , подобно реакции взаимодействия с H_2M в отсутствие сопутствующих ионов БМ (рис. 2, кр. 2). Для определения Pd(II) в смеси с Au(III) оптимальной длиной волны является 490 нм (I_{max}), что очевидно из сопоставления спектров поглощения соответствующих комплексов с H_2M . В этих условиях возможно последовательное титрование Au(III) и Pd(II) до их 5-кратного молярного избытка и с молярными соотношениями к титранту 1:2 (рис. 5, кр. 2). Причем, чем больше избыток Pd(II) , тем легче фиксируется первая точка перегиба. Установлено, что значительные избытки (до 50-кратных) Pd(II) не мешают, а даже улучшают определение Au(III) . Результаты титрования представлены в таблице.

Рис. 5. Кривые фотометрического титрования (мкг):
1 — $\text{Au}(56,9)-\text{Pd}(60,8)$; 2 — $\text{Au}(56,9)-\text{Pd}(60,8)$;
3 — $\text{Pd}(30,4)$; $C(\text{H}_2\text{M})=1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 1 — 440 нм;
2, 3 — 490 нм; $l=5 \text{ см}$; $V_{\text{пр}}=20 \text{ мл}$

Таким образом, установлены оптимальные условия титриметрического определения компонентов бинарных смесей $\text{Ru(IV)}-\text{Au(III)}$, $\text{Ru(IV)}-\text{Ag(I)}$, $\text{Au(III)}-\text{Ag(I)}$ и $\text{Au(III)}-\text{Pd(II)}$ со спектрофотометрической индикацией без предварительного разделения. Показано, что ход кривых титрования во многом зависит от химико-аналитических характеристик комплексов: спектрофотометрических и термодинамических (устойчивость); кроме того, одним из определяющих факторов для

Результаты фотометрического титрования рутения(IV), палладия(II), золота(III), серебра(I) в 2 М HCl с помощью H₂M (n=4, P=0,95; объем пробы – 20 мл)

Введено, мкг	Найдено Ru ($\bar{x} \pm \Delta x$), мкг/S _r	Найдено Au ($\bar{x} \pm \Delta x$), мкг/S _r
Ru(21,3)+Au(56,9)	21,39±0,53/0,020	57,02±0,62/0,024
Ru(21,3)+Au(113,8)	21,42±0,64/0,026	112,91±2,05/0,019
Ru(21,3)+Au(170,7)	21,33±0,61/0,022	169,73±2,45/0,028
Ru(21,3)+Au(569,0)	21,51±0,81/0,031	–
Ru(14,9)+Ag(16,2)	14,87±0,69/0,039	15,71±1,83/0,035
Ru(14,9)+Ag(32,4)	14,91±0,74/0,033	31,87±2,01/0,036
Ru(14,9)+Ag(161,8)	15,01±0,54/0,028	–
Au(56,9)+Ag(32,4)	56,78±0,65/0,041	–
Au(170,7)+Ag(32,4)	170,65±0,90/0,047	31,67±0,54/0,040
Au(56,9)+Pd(30,4)	56,85±0,73/0,045	30,25±0,65/0,045
Au(56,9)+Pd(304,0)	56,90±0,69/0,043	–

последовательного титрования является соотношения их концентраций. Результаты проведенного исследования могут быть рекомендованы для разработки соответствующих методик анализа сплавов БМ и технологических растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дифференциальное фотометрическое титрование рутения(VI) в сочетании с осмием(VI), палладием(II) и серебром(I) / Супрунович В.И., Федорова Н.Г., Межаруп Г.П., Авдиенко Т.Н., Науменко Е.С. // Укр. хим. журн. – 1989. – № 7. – С.732-736.
2. Супрунович В.И., Ярошенко М.В. Определение платины(IV) и палладия(II) без предварительного их разделения с использованием двух титрантов // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 1. – С.74-78.
3. Чмиленко Ф.О., Худякова С.М., Воропаева О.О. Визначення осмію(IV) у присутності платини(IV), паладію(II), аурому(III), аргентуму(I) і рутенію(VI) // Вопр. химии и хим. технологии. – 2005. – № 6. – С.43-49.
4. Дифференциальное фотометрическое титрование рутенію(IV) в сочетании с осмием(IV), палладием(II) и платиной(IV) / Ф.А. Чмиленко, С.Н. Худякова, А.А. Харина, Ю.В. Левчакова // Вопр. химии и хим. технологии. – 2010. – № 2. – С.80-85.
5. Чмиленко Ф.О., Худякова С.М., Левчакова Ю.В. Визначення рутенію(IV) у присутності платини(IV) фотометричним титруванням 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопіроном // Вісник ДНУ. Сер. Хімія. – 2008. – № 3/1. – Т.16. – Вип.14. – С.80-84.
6. Химия и спектроскопия галогенидов платиновых металлов / Буслаева Т.М., Умрейко Д.С., Новицкий Г.Г и др. – Минск: изд-во Университетское, 1990. – 279 с.
7. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванова В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 592 с.
8. Буслаева Т.М., Симанова С.А. Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных растворах. Рутений, осмий // Журн. коорд. химии. – 2000. – Т.26. – № 6. – С.403-411.
9. Исследование экстракции рутенію(III) бис-ацилированным триэтилтетраамином из растворов соляной кислоты / Н.Г. Афзалетдинова, Л.М. Рямова, Ю.И. Муринов, С.О. Бондарева // Журн. неорган. химии. – 2005. – Т.50. – № 8. – С.1288-1292.
10. Афзалетдинова Н.Г., Рямова Л.М., Муринов Ю.И. Исследование экстракции хлорокомплексов рутенію(III) из солянокислых растворов производным триазола // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т.52. – № 5. – С.866-871.
11. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. Спектрофотометрические методы определения благородных металлов // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т.57. – № 11. – С.1158-1172.
12. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К. Низкотемпературное сорбционно-люминисцентное определение серебра с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т.60. – № 4. – С.390-393.
13. Тулюпа Ф.М., Чуйко Т.В., Аришкевич А.М. Изучение комплексообразования золота(III) с этилдимеркаптопирином спектрофотометрическим методом // Журн. неорган. химии. – 1977. – Т.22. – № 8. – С.2187-2191.
14. Определение производений растворимости тиопирондимеркаптитидов серебра / А.М. Аришкевич, А.А. Кроек, Ю.Д. Систер, Ю.И. Усатенко // Исследования по химии координационных соединений и физико-химическим методам анализа. – Кишинев: Редакционно-издательский отдел Академии наук Молдавской ССР, 1969. – С.64-70.

Поступила в редакцию 23.02.2012