

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМИДА СВИНЦА И ДВУБРОМИСТОГО ДИМЕТИЛСВИНЦА С 4-(2-ПИРИДИЛАЗО) РЕЗОРЦИНОМ

И.И. Жерин, О.С. Андриенко*, Н.Б. Егоров, Д.В. Индык, Г.Н. Амелина, Д.В. Акимов

Томский политехнический университет
*Институт оптики атмосферы СО РАН г. Томск
E-mail: gerinii@tpu.ru

Описана методика спектрофотометрического определения бромида свинца (II) и двубромистого диметилсвинца (II) с 4-(2-пиридилазо) резорцином. Получены спектры светопоглощения бромида свинца и двубромистого диметилсвинца с 4-(2-пиридилазо) резорцином, рассчитаны значения молярного коэффициента светопоглощения для комплексов бромида свинца и двубромистого диметилсвинца с 4-(2-пиридилазо) резорцином.

Ключевые слова:

Тетраметилсвинец, бромирование, 4-(2-пиридилазо) резорцин, бромид свинца (II), двубромистый диметилсвинец (II).

Key words:

Tetramethyllead, bromination, 4-(2-pyridylazo) resorcinol, lead bromide, dimethyllead bromide.

Известно, что в качестве рабочего вещества при разделении изотопов свинца в центрифугах используют пары тетраметилсвинца [1]. Основными требованиями, предъявляемыми к этапу перевода изотопнообогатленного тетраметилсвинца в товарную форму, металлический свинец, являются низкая степень потерь, а также химическая чистота целевого компонента. [2] Для проведения работ по созданию метода получения изотопнообогатленного металлического свинца из изотопнообогатленного тетраметилсвинца, отвечающего требованиям, стоит задача изучения кинетических характеристик реакции бромирования тетраметилсвинца в растворе четыреххлористого углерода. Исходя из термодинамических расчетов [3] в результате бромирования тетраметилсвинца образуются следующие продукты: $Pb(CH_3)_3Br$, $Pb(CH_3)_2Br_2$ и $PbBr_2$. Для количественного определения продуктов бромирования тетраметилсвинца в четыреххлористом углероде был выбран метод спектрофотометрического определения как наиболее удобный и в то же время позволяющий с большой точностью провести количественное определение.

Известна методика одновременного определения продуктов деалкилирования тетраалкилп्लумбанов [4], в частности Pb^{2+} и $2RPb^{2+}$ ионов (где R – алкильный радикал) с 4-(2-пиридилазо) резорцином (ПАР) при 520 нм в щелочной среде. В основе данной методики лежит способность ПАР образовывать окрашенные комплексы с ионами Pb^{2+} и $2RPb^{2+}$, а также способность этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) маскировать ион Pb^{2+} . Таким образом, измерение интенсивности производится перед добавлением ЭДТА в раствор и после. Ион $3RPb^{2+}$ не образует комплексов с ПАР. Недостатком данного метода является применение небезопасного реагента – KCN, а также отсутствие возможности применять метод для количественного анализа в случаях, когда концентрация исходного вещества, тетраметилсвинца, неизвестна. В работе [3] также не определен молярный коэффици-

ент светопоглощения комплексов Pb^{2+} и $2RPb^{2+}$ с ПАР. Методика определения концентрации Pb с ПАР в водных растворах, а также значение молярного коэффициента светопоглощения комплекса Pb с ПАР приведено в работе [5] и соответствует $3,7 \cdot 10^4$ л·моль·см⁻¹ при $\lambda_{max} = 520$ нм. Применение на практике приведенных в работе данных для количественного анализа затруднено ввиду того, что комплексы ПАР с различными соединениями, содержащими ион Pb^{2+} не дают максимум светопоглощения при одинаковой длине волны.

Цель настоящей работы – разработка методики спектрофотометрического определения концентрации бромида свинца и двубромистого диметилсвинца с 4-(2-пиридилазо) резорцином в водных растворах.

Материалы и реактивы

В работе использовали ПАР квалификации «ч.д.а.», цитрат аммония «х.ч.», хлорид аммония «ч.д.а.», нитрат свинца «ч.д.а.», триметилбромид свинца 97 %, предоставленный фирмой Sigma-Aldrich CAS# 6148-48-7, бром «х.ч.», HBr «ч.д.а.», тетраметилсвинец, CCl_4 «ч.д.а.». Буферный раствор рН 10 готовили по методике [6]. Для фотометрического определения применялся спектрофотометр марки Thermal visio «Evolution 600». Взвешивание производилось на аналитических весах марки CHAUS Plus AP 250D.

Для получения $Pb(CH_3)_2Br_2$ тетраметилсвинец, растворенный в тетрахлориде углерода подвергался бромированию 10 % раствором брома в четыреххлористом углероде с превышением количественно над стехиометрическим в 2 раза при температуре 20 °С в круглодонной колбе, после чего избыток брома и растворитель отгоняли при разряжении 0,1 Па. Полученный порошок белого цвета подвергали качественному определению дитизионовым методом [8], инфракрасные спектры сравнивались с приведенными в работе [7]. В результате был сделан вывод, что белый порошок – это $Pb(CH_3)_2Br_2$.

Для получения $PbBr_2$ нитрат свинца растворяли в воде. Бромирование нитрата свинца проводили при помощи HBr . Хлопья белого цвета, выпавшие в осадок, фильтровали на стеклянном фильтре, промывали дистиллированной водой. Полученные прозрачные кристаллы подвергали сушке при $20\text{ }^\circ\text{C}$ в эксикаторе в течении суток без доступа солнечного света.

Построение градуировочного графика

Для приготовления стандартного раствора навеску, содержащую одно из определяемых веществ ($Pb(CH_3)_3Br$, $Pb(CH_3)_2Br_2$ или $PbBr_2$), помещали в мерную колбу объемом 1 л, добавляли 5 мл 33 % водного раствора цитрата аммония, 50 мл буферного раствора и перемешивали в течении 10 мин до полного растворения. После чего раствор доводили дисцилированной водой до метки перемешивая. Для каждого из определяемых веществ ($Pb(CH_3)_3Br$, $Pb(CH_3)_2Br_2$, $PbBr_2$) стандартный раствор готовили трижды. В таблице 1 приведены составы стандартных растворов.

Таблица 1. Состав стандартного раствора для построения градуировочного графика

Стандартный раствор №	Содержание целевого вещества, мг
$Pb(CH_3)_2Br_2$	
1	43,083
2	39,125
3	41,286
$Pb(CH_3)_3Br$	
4	36,367
5	37,184
6	34,755
$PbBr_2$	
7	40,407
8	40,523
9	40,217

Для построения градуировочного графика в интервале содержаний $(10...100)\cdot 10^{-6}$ г в пересчете на металлический свинец для каждого из соединений ($Pb(CH_3)_3Br$, $Pb(CH_3)_2Br_2$, $PbBr_2$) готовили 5 мерных колб объемом 25 мл, в каждую из которых из стандартного раствора отбирали аликвоту, после чего добавляли 4 мл 0,1 М водного раствора ПАР, 10 мл буферного раствора и доводили до метки водой. Спектрофотометрическое определение относительно холостой пробы, содержащей 4 мл 0,1 М водного раствора ПАР, 10 мл буферного раствора, 9 мл H_2O проводили в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 см.

Результаты и их обсуждение

В ходе построения градуировочного графика измерение интенсивности светопоглощения для каждой из точек производили троекратно. На основании среднего значения максимума интенсивности пика для каждой точки градуировочного графика производился расчет молярного коэффициента светопоглощения, результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты спектрофотометрического измерения $Pb(CH_3)_2Br_2$ и $PbBr_2$ с ПАР при $\lambda_{max}=514$ нм $\lambda_{max}=525$ нм

№№ проб	Содержание в пробе, мкг		Оптическая плотность	Молярный коэффициент светопоглощения, л·моль·см ⁻¹
	Определяемого вещества	Свинца металлического		
Стандартный раствор № 1. $Pb(CH_3)_2Br_2$				
1	193,88	101,19	0,793	40579
2	150,8	78,7	0,618	40698
3	107,71	56,21	0,420	38702
4	64,63	35,52	0,243	37268
5	21,54	11,24	0,094	43156
Стандартный раствор № 2. $Pb(CH_3)_2Br_2$				
1	176,06	91,89	0,713	40165
2	136,94	71,47	0,569	41240
3	97,81	51,05	0,401	40689
4	58,69	32,255	0,250	42335
5	19,56	10,21	0,078	39742
Стандартный раствор № 3. $Pb(CH_3)_2Br_2$				
1	185,78	96,96	0,757	40443
2	144,49	75,41	0,588	40389
3	103,21	53,87	0,415	39908
4	61,93	34,03	0,243	38893
5	20,64	10,78	0,086	41511
Стандартный раствор № 7. $PbBr_2$				
1	181,83	102,66	0,788	39779
2	141,42	79,84	0,533	34579
3	101,02	57,03	0,366	33273
4	60,61	34,22	0,196	29670
5	20,20	11,41	0,022	10142
Стандартный раствор № 8. $PbBr_2$				
1	182,36	102,95	0,788	35991
2	141,83	80,07	0,533	33811
3	101,3	57,2	0,366	33388
4	60,79	34,32	0,196	28931
5	20,26	11,44	0,022	23245
Стандартный раствор № 9. $PbBr_2$				
1	180,98	102,17	0,682	34559
2	140,76	79,47	0,517	33699
3	100,54	56,76	0,389	35498
4	60,33	34,06	0,194	29557
5	20,11	11,35	0,071	32244

Исходя из данных, приведенных на рис. 1, 2 можно отметить линейность зависимости D_{max} от содержания целевых компонентов в интервале содержаний $(1...10)\cdot 10^{-5}$ г в пересчете на металлический свинец. В результате расчетов среднее значение коэффициента молярного светопоглощения $Pb(CH_3)_2Br_2$ с ПАР в водных растворах составило 40381 ± 799 л·моль·см⁻¹, для $PbBr_2$ с ПАР в водных растворах 32933 ± 1487 л·моль·см⁻¹. При спектрофотометрическом определении $Pb(CH_3)_3Br$ подтвердилось, что ион $3RPb^+$ не образует комплексов с ПАР.

Контрольный анализ

Для проверки полученных данных готовили два контрольных образца с известным содержанием $Pb(CH_3)_2Br_2$ и $PbBr_2$, после чего проводили спектрофотометрическое определение содержания целевых соединений в каждом из образцов по приведенной выше методике.

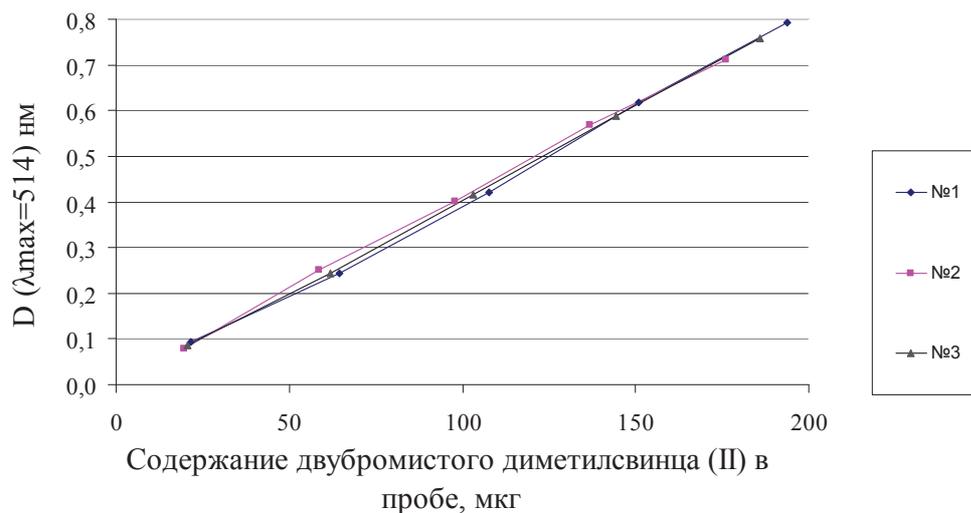


Рис. 1. Градуировочный график для стандартных растворов № 1–3

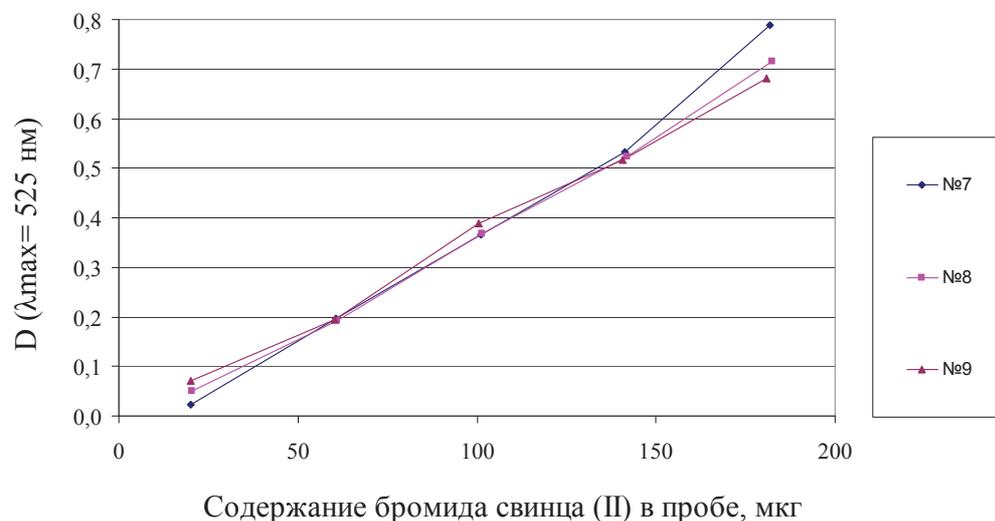


Рис. 2. Градуировочный график для стандартных растворов № 7–9

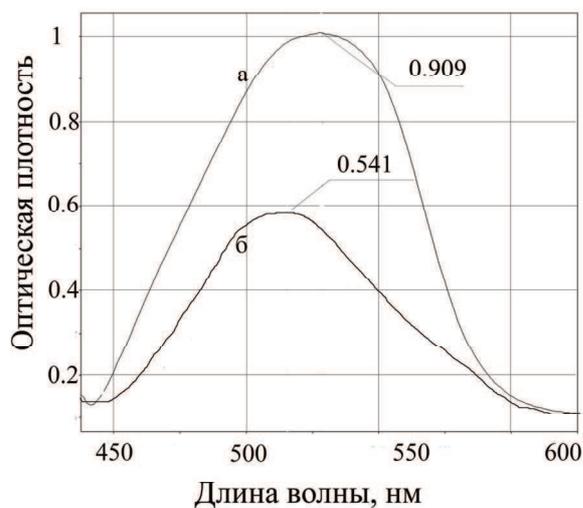


Рис. 3. Спектры светопоглощения контрольных образцов а) $PbBr_2$, б) $Pb(CH_3)_2Br_2$

Контрольному определению подвергали две пробы с содержанием 247,1 мкг $PbBr_2$ в пробе «А» и 132 мкг $Pb(CH_3)_2Br_2$ в пробе «Б». В результате при помощи приведенного выше метода спектрофотометрически (рис. 3) было определено содержание 253,2 мкг $PbBr_2$ в пробе «А» и 128,7 мкг $Pb(CH_3)_2Br_2$ в пробе «Б». Относительная погрешность составила 2,47 % для пробы «А» и 2,5 % для пробы «Б».

Выводы

1. При спектрофотометрическом определении комплексов 4-(2-пиридилазо)резорцина с двубромистым диметилсвинцом (II) и бромидом свинца (II) в водных растворах характерны максимумы светопоглощения при 514 и 525 нм, которым соответствуют коэффициенты молярного светопоглощения 40381 ± 799 л·моль⁻¹ для $Pb(CH_3)_2Br_2$ и 32933 ± 1487 л·моль⁻¹ для $PbBr_2$.
2. Относительная погрешность метода определения не превысила 2,46 % для $Pb(CH_3)_2Br_2$ и 2,5 % для $PbBr_2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хорсанов Г.Л., Блохин А.И., Прусаков В.Н., Чельцов А.Н. Высокообогащенный свинец-206 для малой атомной энергетики // Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул: Докл. V Всеросс. (Междунар.) научной конф. – М., 2000. – С. 186–189.
2. Короткевич В.М. Производство изотопной продукции на Сибирском химическом комбинате // Конверсия в машиностроении. – М., 2000. – С. 53–57.
3. Андриенко О.С., Афанасьев В.Г., Егоров Н.Б., Жерин И.И., Индык Д.В., Казарян М.А., Полещук О.Х., Сокоиков В.Г. Получение металлического свинца из тетраметилсвинца // Перспективные материалы. – 2010. – № 6. – С. 234–234.
4. Schmidt U., Huber F. Spektralphotometrische Bestimmung von Blei (II)-, sowie Dialkylblei- und Trialkylbleiverbindungen in geringen Konzentrationen // Analytica Chimica Acta. – 1978. – № 98. – S. 147–149.
5. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимых областях в неорганическом анализе. – М.: Бином, 2007. – 426 с.
6. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 153 с.
7. Clark R.J.H., Alwyn G.D., Puddephatt R.J. Vibrational spectra and structures of organolead compounds // Inorg. Chem. – 1969. – V. 8. – № 3. – P. 457–463.
8. Parker W.W., Smith G.Z., Hudson R.L. Determination of mixed lead alkyls in gasoline by combined gas chromatographic and spectrophotometric techniques // Anal. Chem. – 1961. – V. 33. – № 9. – P. 1172–1175.

Поступила 28.03.2012 г.

УДК 543.422.3

ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ (II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛА, ИММОБИЛИЗОВАННОГО В ПОЛИМЕТАКРИЛАТНУЮ МАТРИЦУ

Н.В. Саранчина, Н.А. Гавриленко

Томский политехнический университет
E-mail: saranchina@mail.tsu.ru

Исследовано взаимодействие палладия (II) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом, иммобилизованным в полиметакрилатную матрицу. Найдены оптимальные условия взаимодействия металла, извлеченного из раствора матрицей, с реагентом в твердой фазе, оптические характеристики комплекса. Показана возможность твердофазно-спектрофотометрического определения палладия (II). Предел обнаружения, рассчитанный по 3σ-критерию, составил 0,06 мг/л, диапазон определяемых концентраций 0,1...1,0 мг/л при объеме анализируемого раствора 50 мл.

Ключевые слова:

Палладий (II), полиметакрилатная матрица, иммобилизованный 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, твердофазная спектрофотометрия.

Key words:

Palladium (II), polymethacrylate matrix, immobilized 1-(2-piridylazo)-2-naphthol, solid-phase spectrophotometry.

Определение палладия в природных, промышленных объектах и продуктах их регенерации является актуальной задачей. Для его определения используют физические и физико-химические методы, такие, как атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, рентгено-флуоресцентный, кулонометрический и др. Данные методы находят применение в анализе практически всех материалов, содержащих палладий, однако их применение в анализе большого числа образцов неоправданно дорого. В аналитической химии платиновых металлов спектрофотометрические методы являются самыми распространенными вследствие их доступности, экспрессности определения и широкого интервала определяемых концентраций. Кроме того, спектрофотометрический метод можно легко приспособить для массовых анализов [1, 2]. Многие имеющиеся методы непригодны для прямого определения металла, вследствие его низкого со-

держания в объектах, поэтому необходимо его предварительное концентрирование [1, 3].

В современной аналитической химии широкое применение находят сорбционно-спектроскопические методы, позволяющие сочетать концентрирование и разделение элемента с его последующим определением непосредственно в твердой фазе, что дает возможность повысить чувствительность определения по сравнению с фотометрическими методами. Широкий выбор твердых носителей для иммобилизации реагентов, в качестве которых используют бумагу, кремнеземы, ацетилцеллюлозные мембраны, поливинилхлоридные пленки, ионообменные смолы, волокнистые материалы, наполненные ионообменниками и др., способствует развитию этих методов и их практическому использованию [2].

Реагенты для определения палладия многочисленны и относятся к различным типам соедине-