

НОВА МЕТОДИКА КОНТРОЛЮ ВМІСТУ ПАЛАДІЮ В ІНТЕРМЕТАЛІЧНИХ СПЛАВАХ

О. С. ТИМОШУК, О. С. ФЕДИШИН, Л. В. ОЛЕКСІВ,
П. В. РИДЧУК, І. О. ПАЦАЙ

Львівський національний університет ім. Івана Франка

Досліджено взаємодію іонів Pd(II) з 4-метокси-1-(5-бензилтіазол-2-іл)азо-нафтален-2-олом. Встановлено оптимальні умови утворення комплексу та співвідношення компонентів у ньому. Розроблено новий екстракційно-фотометричний метод аналітичного контролю складних паладійвмісних об'єктів з використанням 4-метокси-1-(5-бензилтіазол-2-іл)азо-нафтален-2-олу. Методику апробовано на сплавах $\text{Yb}_{40}\text{Pd}_{40}\text{Ga}_{20}$ та $\text{Yb}_{40}\text{Pd}_{38}\text{Sn}_{22}$.

Ключові слова: паладій (II), азобарвники, спектрофотометрія, екстракція, сплави.

Вступ. Паладійвмісні матеріали володіють цінними хімічними та фізичними властивостями, тому їх часто використовують у різних галузях промисловості (хімічній, ювелірній, електротехніці, електроніці, медицині, фармації тощо) [1, 2]. Зокрема, як каталізатори для створення паливних елементів (Pd–Ni, Pd–Ag, Pd–Au, Pd–Fe) [3, 4], а також для виготовлення сенсорів водню (Pd–Y, Pd–Ag) [5, 6]. Крім того, інтерметаліди паладію є хорошими надпровідниками (Pd₂ZrAl, Pd₂HfAl, YbPd₂Sn тощо) [7, 8]. Тому для аналітичного контролю вмісту паладію в сплавах важливо створити нові чутливі та селективні методи.

Матеріали, апаратура та методика експерименту. Вихідний розчин Pd(II) одержували розчиненням металічного паладію (99,999%) у суміші концентрованих кислот HNO_3 і HCl (1:3) класифікації “х.ч”, його робочі розчини – розведенням вихідного у 1,0 М HCl , розчин 4-метокси-1-(5-бензилтіазол-2-іл)азо-нафтален-2-олу – розчиненням точної наважки перекристалізованого реагента у 96%-му етанолі кваліфікації “фарм”, розчин HCl – розведенням концентрованої хлоридної кислоти кваліфікації “х.ч”. Для спектрофотометричних вимірювань використовували спектрофотометр ULAB 108-UV, кварцові кювети ($l = 1,0$ см) та фотоколориметр КФК-3 ($l = 5,0$ см). Кислотність розчинів вимірювали приладом рН-150 М з комбінованим скляним електродом.

Результати та їх обговорення. Фотометрично вміст паладію найчастіше визначають, застосовуючи органічні реагенти, які містять функціональні групи з електронодонорними атомами S, N, O [1, 2]. Мета дослідження – вивчити взаємодію нового реагента – 4-метокси-1-(5-бензилтіазол-2-іл)азо-нафтален-2-олу (MetOвпTAN) з іонами Pd(II) у широкому інтервалі кислотності середовища та розробити методику екстракційно-фотометричного контролю паладійвмісних складних об'єктів. Підштовхнули до таких досліджень зафіксована взаємодія іонів Pd(II) з новими реагентами класу азолідонів, зокрема 1,3-тіазоловом похідним [9–11] та способи використання 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу і 1-[(5-(4-сульфонамідобензил-4-метил-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл)нафтален-2-олу як аналітичних реагентів для визначення вмісту Pd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) та Hg(II) [12–17].

Максимум світлопоглинання комплексної сполуки Pd(II) з реагентом у середовищі толуолу зафіксували за довжини хвилі $\lambda = 684$ nm, а максимум поглинання реагента за таких самих умов – за $\lambda = 485$ nm (рис. 1). Положення максимуму поглинання комплексу не залежить від кислотності вихідних водних розчинів Pd(II) за pH 1...12. Найвищі значення оптичної густини екстракту одержали для розчинів з pH 1,0, а зі зниженням цього показника аналітичний сигнал послаблювався. Це пов'язано з утворенням гідросокомплексів Pd(II), взаємодія яких з реагентом складніша.

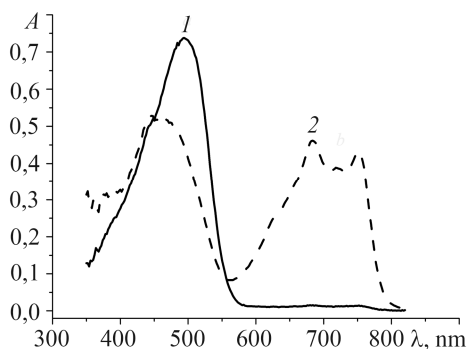


Рис. 1. Спектри поглинання толуольного екстракту MetOBnTAN за відсутності (крива 1) та у присутності (крива 2) іонів Pd(II) ($C_{\text{MetOBnTAN}} = 4,24 \cdot 10^{-5}$ M; $C_{\text{Pd(II)}} = 1,88 \cdot 10^{-4}$ M; $l = 1,0$ cm).

Fig. 1. Absorption spectra of the toluene extract of MetOBnTAN in the absence (curve 1) and in the presence (curve 2) of Pd(II) ions ($C_{\text{MetOBnTAN}} = 4.24 \cdot 10^{-5}$ M; $C_{\text{Pd(II)}} = 1.88 \cdot 10^{-4}$ M; $l = 1.0$ cm).

Співвідношення компонентів у комплексній сполуці встановлювали методами насичення та ізомолярних серій (рис. 2).

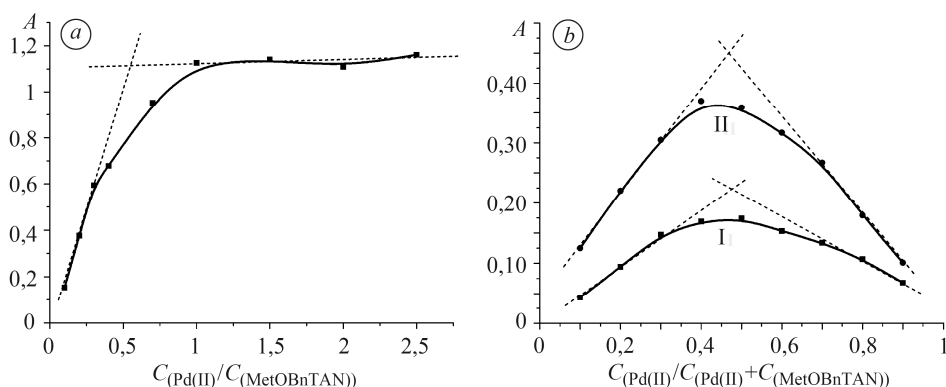


Рис. 2. Визначення складу комплексу Pd(II)–MetOBnTAN ($\lambda = 684$ nm; pH 1,0; $l = 1,0$ cm; a: $C_{\text{MetOBnTAN}} = 9,2 \cdot 10^{-5}$ M; $C_{\text{Pd(II)}} = 9,2 \cdot 10^{-6} \dots 2,3 \cdot 10^{-4}$ M; b: I – $C_{\text{tot}} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ M; II – $C_{\text{tot}} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ M) методами молярних відношень (a) та ізомолярних серій (b).

Fig. 2. Determination of the composition of Pd(II)–MetOBnTAN complex ($\lambda = 684$ nm; pH 1.0; $l = 1.0$ cm; a: $C_{\text{MetOBnTAN}} = 9.2 \cdot 10^{-5}$ M; $C_{\text{Pd(II)}} = 9.2 \cdot 10^{-6} \dots 2.3 \cdot 10^{-4}$ M; b: I – $C_{\text{tot}} = 2.0 \cdot 10^{-5}$ M; II – $C_{\text{tot}} = 4.0 \cdot 10^{-5}$ M) by the mole-ratio (a) and continuous variations (b) methods.

Встановили, що на один іон платиноїда припадає дві молекули реагента. Тому, щоб забезпечити кількісний вихід забарвленої сполуки, подальші дослідження виконували за трикратного його надлишку. Оптимальні умови екстракційно-спектрофотометричного визначення вмісту паладію у системі Pd(II)–MetOBnTAN у середовищі толуену такі: pH 1,0; $\lambda = 684$ nm; $C_{\text{MetOBnTAN}} : C_{\text{Pd(II)}} = 3$; межі лінійності 0,5...19 μg ; коефіцієнт кореляції $R = 0,9993$.

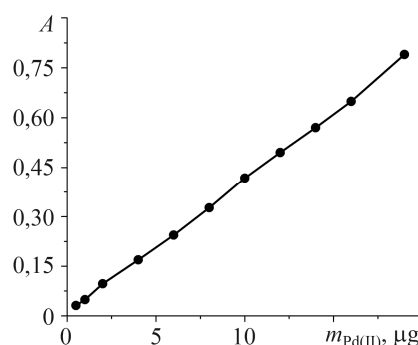
Заважальний вплив сторонніх іонів встановлювали, вводячи їх до відхилення аналітичного сигналу більш ніж на 5% відносно середньої точки (10,0 μg) градування графіка ($A = 0,008 + 0,041 m_{\text{Pd(II)}}$). Визначенню не перешкоджали 2-кратні надлишки Ir(IV), 5-кратні Rh(III), 10-кратні Pt(IV), Fe(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), 50-кратні Ga(III), Yb(III) та понад 100-кратні Fe(II), Zn(II), Cu(II), Sn(II), Sn(IV),

Cd(II), Ti(III). Оскільки сторонні іони не спричиняли заважального впливу, то не було потреби їх відокремлювати або маскувати.

Методика визначення вмісту паладію. В ділительну лійку ємністю 25 ml додавали 5,0 ml $5,4 \cdot 10^{-4}$ M розчину реагента та аліквотну частину розчину Pd(II) з вмістом паладію 0,5...19 μg . Використовуючи розчини HCl та NaOH, встановлювали необхідну кислотність середовища (pH 1,0) за допомогою комбінованого електрода та двічі екстрагували толуеном по 5 ml. Екстракт переносили в мірну колбу ємністю 25,0 ml, доводили до мітки толуеном. Для запобігання розсіювання світлового потоку мікрозалишками води додавали безводний Na_2SO_4 . Вимірювали оптичну густину при $\lambda = 684 \text{ nm}$ у кюветі з $l = 5,0 \text{ cm}$. Розчином порівняння слугував толуен. За одержаними значеннями оптичної густини (A) будували градувальний графік у координатах $A - m_{\text{Pd(II)}}$ (рис. 3).

Рис. 3. Градувальний графік для визначення вмісту Pd(II) за допомогою реагента MetOBnTAN ($C_{\text{MetOBnTAN}} = 1,08 \cdot 10^{-4}$ M; pH 1,0; $l = 5,0 \text{ cm}$; $\lambda = 684 \text{ nm}$).

Fig. 3. Calibration graph for Pd(II) determination using MetOBnTAN reagent ($C_{\text{MetOBnTAN}} = 1,08 \cdot 10^{-4}$ M; pH = 1.0; $l = 5.0 \text{ cm}$; $\lambda = 684 \text{ nm}$).



Сплави паладію масою 0,1...0,2 g розчиняли в 20 ml суміші концентрованих кислот HCl та HNO_3 (3:1). Щоб кількісно перевести іони паладію в форму $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, отриману суміш кип'ятили у хімічній склянці на піщаній бані ~1 h (до припинення виділення оксидів нітрогену), випаровували до сухих солей, розчиняли в 2,5 M розчині хлоридної кислоти і переносили у мірну колбу ємністю 100,0 ml. Робочі розчини отримували 10-кратним розведенням вихідних розчинів 1,0 M HCl. Для визначення паладію відбирали аліквоти робочих розчинів з розрахунку орієнтовного його вмісту 0,5...19 μg . Екстракційно-фотометричні дослідження виконували так, як описано вище, а концентрацію Pd(II) знаходили за градувальним графіком. Отримані результати добре узгоджувались із результатами визначення вмісту паладію вольтамперометричним методом в аміачному середовищі [1] (див. таблицю).

Результати екстракційно-фотометричного визначення паладію за допомогою сполуки MetOBnTAN у сплавах $\text{Yb}_{40}\text{Pd}_{40}\text{Ga}_{20}$ та $\text{Yb}_{40}\text{Pd}_{38}\text{Sn}_{22}$ ($n = 3, P = 0,95, \lambda = 684 \text{ nm}, \text{pH } 1,0, l = 1,0 \text{ cm}$)

Сплав	$\omega_{\text{Pd}}^{\text{calc}}, \%$	Спектрофото-	S_r	Вольтамперо-	S_r
		метрично		метрично	
		$\bar{\omega}_{\text{Pd}}^{\text{pr}} \pm S \cdot t_{\alpha} / \sqrt{n}, \%$		$\bar{\omega}_{\text{Pd}}^{\text{pr}} \pm S \cdot t_{\alpha} / \sqrt{n}, \%$	
$\text{Yb}_{40}\text{Pd}_{40}\text{Ga}_{20}$	33,9	$34,0 \pm 1,2$	0,014	$34,3 \pm 0,6$	0,007
$\text{Yb}_{40}\text{Pd}_{38}\text{Sn}_{22}$	29,8	$30,5 \pm 0,9$	0,012	$30,2 \pm 0,8$	0,011

ВИСНОВКИ

Досліджено взаємодію іонів Pd(II) з новим аналітичним реагентом 4-метокси-1-(5-бензилтіазол-2-іл)азо-нафтален-2-олом. Встановлені оптимальні умови комплексоутворення та екстракції: співвідношення металу до органічного реагента в комплексній сполуці 1:2; оптимальне значення $\text{pH}_{\text{р-ну Pd(II)-MetOBnTAN}}$ 1,0; потрібний не менш ніж трикратний надлишок 4-метокси-1-(5-бензилтіазол-2-іл)азо-нафтален-

2-олу, відсутня потреба у нагріванні розчинів. Розроблено екстракційно-фотометричний метод аналітичного контролю складних паладійвмісних об'єктів з використанням нового реагента з мінімально визначуваною масою паладію 0,5 μg . Методику апробовано на сплавах $\text{Yb}_{40}\text{Pd}_{40}\text{Ga}_{20}$, $\text{Yb}_{40}\text{Pd}_{38}\text{Sn}_{22}$.

РЕЗЮМЕ. Исследовано взаимодействие 4-метокси-1-(5-бензилтиазол-2-ил) азо-нафталина-2-ола с ионами палладия(II). Установлены оптимальные условия образования комплекса и соотношение концентрации компонентов. Разработана новая методика экстракционно-фотометрического определения содержания палладия, которая апробирована при анализе трехкомпонентных сплавов $\text{Yb}_{40}\text{Pd}_{40}\text{Ga}_{20}$ и $\text{Yb}_{40}\text{Pd}_{38}\text{Sn}_{22}$.

SUMMARY. The interaction of 4-methoxy-1-(5-benzylthiazol-2-yl) azo-naphthalene-2-ol with palladium(II) ions is researched for the first time. The optimal conditions for the complex formation and the component concentration ratio are established. A new technique for the extraction-photometric determination of the palladium content is developed, which is approved during the analysis of three-component alloys $\text{Yb}_{40}\text{Pd}_{40}\text{Ga}_{20}$ and $\text{Yb}_{40}\text{Pd}_{38}\text{Sn}_{22}$.

1. Аналітична хімія платинових металів / С. И. Гинзбург, Н. А. Езерская, И. В. Прокофьев, Н. В. Федоренко. – М.: Наука, 1972. – 614 с.
2. Аналітична хімія металів платинової групи. Сост. и ред. Ю. А. Золотов, Г. М. Варшал, В. М. Иванов. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 592 с.
3. Highly efficient catalytic dehydrogenation of dimethyl ammonia borane via monodisperse palladium-nickel alloy nanoparticles assembled on PEDOT / B. Sen, S. Kuzu, E. Demir, E. Yildirim, F. Sen // Int. J. Hydrogen Energy. – 2017. – **42**, № 36. – P. 23307–23314.
4. Bimetallic PdM (M = Fe, Ag, Au) alloy nanoparticles assembled on reduced graphene oxide as catalysts for direct borohydride fuel cells / M. Martins, B. Šljukić, Ö. Metin, M. Sevim, C. Sequeira, T. Şener, D. Santos // J. Alloys Compd. – 2017. – **718**, № 25. – P. 204–214.
5. Hydrogen sensor based on palladium-yttrium alloy nanosheet / B. Wang, Y. Zhu, Y. Chen, H. Song, P. Huang, and D. Dao // Mater. Chem. Phys. – 2017. – **194**, № 15. – P. 231–235.
6. Sharma Bh. and Kim J.-S. Pd/Ag alloy as an application for hydrogen sensing // Int. J. Hydrogen Energy. – 2017. – **42**, № 40. – P. 25446–25452.
7. Winterlik J., Fecher G. H., and Felser Cl. Electronic and structural properties of palladium-based Heusler superconductors // Solid State Commun. – 2008. – **145**, № 9–10. – P. 475–478.
8. Magnetic fluctuations and superconductivity in YbPd_3Sn / A. Amato, B. Roessli, P. Fischer, N. Bernhoeft, A. Stunault, C. Baines, A. Dönni, and H. Sugawara // Physica B: Condensed Matter. – 2003. – **326**, № 1–4. – P. 369–373.
9. Lozynska L. and Tymoshuk O. Spectrophotometric investigation of palladium (II) ions interaction with 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one // Chem. Chem. Technol. – 2013. – **7**, № 4. – P. 391–395.
10. Lozynska L., Tymoshuk O., and Chaban T. Spectrophotometric studies of 4-[N'-(4-imino-2-oxo-thiazolidin-5-ylidene)-hydrazino]-benzenesulfonic acid as a reagent for the determination of palladium // Acta Chim. Slov. – 2015. – **62**, № 1. – P. 159–167.
11. Lozynska L. V., Tymoshuk O. S., and Vrublevska T. Ya. Analysis of multicomponent systems for the contents of iridium and palladium // Mat. Sci. – 2015. – **50**, № 6. – P. 870–876.
12. Tupys A. and Tymoshuk O. 1-(5-Benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol – a new reagent for the determination of Pd(II) // Acta Chimica Slovaca. – 2015. – **8**, № 1. – P. 59–64.
13. A simple non-extractive green method for the spectrophotometric sequential injection determination of copper(II) with novel thiazolylazo dyes / Ya. Bazel, A. Tupys, Y. Ostapiuk, O. Tymoshuk, J. Imrich, and J. Šandrejova // RSC Adv. – 2018. – **8**, № 29. – P. 15940–15950.
14. Synthesis, structural characterization and thermal studies of a novel reagent 1-[(5-benzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalene-2-ol / A. Tupys, J. Kalembkiewicz, Y. Ostapiuk, V. Matiichuk, O. Tymoshuk, and E. Woźnicka // J. Therm. Anal. Calorim. – 2017. – **127**, № 3. – P. 2233–2242.
15. On the structure of transition metals complexes with the new tridentate dye of thiazole series: Theoretical and experimental studies / M. Fizer, V. Sidey, A. Tupys, Y. Ostapiuk, O. Tymoshuk, and Y. Bazel // J. Mol. Struct. – 2017. – **1149**. – P. 669–682.
16. A green cloud-point microextraction method for spectrophotometric determination of Ni(II) ions with 1-[(5-benzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalene-2-ol / Ya. Bazel, A. Tupys, Y. Ostapiuk, O. Tymoshuk, and V. Matiichuk // J. Mol. Liq. – 2017. – **242**. – P. 471–477.
17. 1-[(5-Benzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalene-2-ol: X-ray structure, spectroscopic characterization, dissociation studies and application in mercury(II) detection / A. Tupys, J. Kalembkiewicz, Ya. Bazel, L. Zapala, M. Dranka, Y. Ostapiuk, O. Tymoshuk, and E. Woźnicka // J. Mol. Struct. – 2017. – **1127**. – P. 722–733.

Одержано 09.10.2018