

определения содержания ванадат-иона в модельном растворе. График линеен в диапазоне концентраций от 10^{-5} до 10^{-2} моль/л.

ХИМИЧЕСКОЕ ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЕ
В СПЕКТРОСКОПИИ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ
СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pd (II) и Au (III) С
ДИПРОПИЛДИСУЛЬФИДНЫМИ ГРУППАМИ, КОВАЛЕНТНО
ЗАКРЕПЛЕННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ, И
ТИОКЕТОНОМ МИХЛЕРА

Буйко О.В.

Сибирский федеральный университет, Красноярск

В аналитической химии значительное внимание уделяется проблеме определения одних благородных металлов в присутствии других, особенно если максимумы спектров поглощения их комплексов расположены в близких областях спектра.

Среди органических реагентов успешно применяемых в аналитической химии благородных металлов, особое место занимают серосодержащие соединения, к числу которых относится тиокетон Михлера (ТКМ). Образующиеся комплексные соединения характеризуются большой прочностью и высокими значениями молярных коэффициентов поглощения. Однако, максимумы спектров поглощения комплексов благородных металлов с ТКМ, в частности палладия(II) и золота(I) близки, 510 нм и 530 нм соответственно. Кроме того, интенсивно окрашенные комплексы с ТКМ образует медь(I), серебро(I) и ртуть(I). Отделение палладия(II) и золота(III) от данных элементов и ряда сопутствующих цветных металлов достигается сорбцией палладия(II) и золота(III) силикагелями, химически модифицированными дипропилдисульфидными группами. Последующая обработка сорбентов $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ М водно-этанольными растворами ТКМ приводит к развитию на поверхности интенсивной красной окраски, идентичной окраске комплексов Pd(II) и Au(I) с ТКМ в водных растворах. Данный эффект использован при разработке методик сорбционно-фотометрического определения палладия и золота с пределами обнаружения на уровне 0,05 мкг элемента на 0,1 г сорбента. Установлено, что золото(III) при сопоставимых концентрациях мешает определению палладия в виде смешаннолигандных комплексов с дипропилдисульфидными группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля, и ТКМ.

Для определения палладия и золота при их совместно присутствии предложен способ «химического дифференцирования», основанный на селективном реагентном разрушении поверхностного комплекса

золота(І) с функциональными группами сорбента и ТКМ 0,001 М водным раствором тиосульфата натрия. По уменьшению интенсивности полосы в спектре диффузного отражения определяли содержание золота, а содержание палладия определяли непосредственно по окраске его поверхностного смешаннолигандного комплекса.

Метод «химического дифференцирования» позволяющий определять палладий, по крайней мере, в присутствии 50-кратных количеств золота использован при определении золота и палладия в бедных шлаках ОАО «Норильский никель».

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ВИСМУТА (ІІІ) КРЕМНЕЗЕМАМИ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ

Макаренко Ю.Д.

Сибирский федеральный университет, Красноярск

Для сорбционного выделения микроколичеств висмута(ІІІ) предложены кремнеземы, химически модифицированные меркаптопропильными (МПС) и дитиокарбаминатными (ДТКС) группами. Данные сорбенты отличаются высокими скоростями установления сорбционного равновесия и отсутствием собственной окраски. МПС количественно (99,5-99,9%) извлекает висмут(ІІІ) из 0,1-2,0 М растворов азотной кислоты с временем установления сорбционного равновесия, не превышающим 2 минуты. Увеличение концентрации азотной кислоты до 3М приводит к снижению степени извлечения до 40% из-за окисления поверхностных меркаптопропильных групп. Из 0,1-4,0 М растворов хлороводородной кислоты висмут(ІІІ) не извлекается, что обусловлено более высокими значениями констант устойчивости хлоридных комплексов висмута(ІІІ) по сравнению со значениями констант устойчивости его комплексов с меркаптогруппами. Сорбционная емкость МПС по висмуту, определенная из горизонтального участка изотермы сорбции составляет 0,4 ммоль/г, что в три раза меньше количества функциональных групп, закрепленных на поверхности силикагеля, и свидетельствует об образовании на поверхности комплексов состава $Bi : L_3$, где L – меркаптогруппа.

ДТКС извлекает висмута(ІІІ) из 0,5-4,0 М растворов азотной кислоты и 1-6 М растворов хлороводородной кислоты со степенью извлечения 99% и временем установления сорбционного равновесия, не превышающем 5 мин. Дальнейшее увеличение концентрации азотной кислоты до 6 М приводит к уменьшению степени извлечения до 76%. Сорбционная емкость ДТКС по висмуту, определенная из горизонталь-