

**О. Б. Воловенко, О. А. Запорожець, В. В. Семашко,
М. В. Іщенко, Я. С. Пилипюк**

**ВИЗНАЧЕННЯ ПАЛАДІУ У ВІДПРАЦЬОВАНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ
КОМБІНОВАНИМИ СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОСКОПІЧНИМИ МЕТОДАМИ**

Досліджено взаємодію $PdCl_4^{2-}$ з нековалентно іммобілізованим на кремнеземі тетрадециламоній нітратом (ТДАН-СГ). На основі констант стійкості хлоридних

комплексів Pd(II) розраховано умови утворення аніону $[PdCl_4]^{2-}$ в розчині при різній кислотності. Сорбцію паладію(II) здійснювали в статичному режимі. Встановлено оптимальні умови вилучення паладію(II) у формі його ацидокомплексу: рН 1.0; сорбційна рівновага встановлюється впродовж 10 хв. Встановлено, що кількісне вилучення паладію відбувається при співвідношенні V/m 1000 мл/г. Коефіцієнт розподілу становить 5.6 л/г. За оптимальних умов сорбції $[PdCl_4]^{2-}$ досліджено вплив сторонніх іонів. Запропоновано методуку для сорбційно-спектрофотометричного (ССФМ) та сорбційно-рентгено-флуоресцентного (СРФ) визначення паладію(II) у відпрацьованих електролітах паладіювання. Величина аналітичного сигналу оцінювалася вимірюванням коефіцієнту дифузного відбиття при ССФМ визначенні та інтенсивністю характеристичної $K_{\alpha 1}$ -лінії Паладію при СРФ визначенні. Градувальний графік лінійний в діапазоні концентрацій 0.05–0.5 та 0.06–1.15 мг/л відповідно. Межі визначення, розраховані за $3s$ критерієм, становлять 0.03 та 0.05 мг/л для сорбційно-спектрофотометричного та сорбційно-рентгено-флуоресцентного визначення паладію(II) відповідно.

Ключові слова: сорбція, паладій(II), тетрадециламоній нітрат, твердофазна спектрофотометрія, сорбційно-рентгено-флуоресцентний аналіз.

Вступ

Паладій широко використовується у різних галузях промисловості, зокрема, у виробництві автокаталізаторів, де такі його властивості, як м'якість, пластичність і стійкість до корозії застосовують для усунення шкідливих викидів двигунів внутрішнього згорання [1]. Завдяки стабільності та високій електропровідності Pd входить до складу багатьох електротехнічних пристроїв, що робить його альтернативою золота у гальванічних елементах. Pd широко використовується у виробництві ювелірних виробів, а також в ортопедичній стоматології, для виготовлення зубних протезів [2]. Перспективною галуззю використання Паладію є створення препаратів для лікування онкозахворювань [3].

У хімічній промисловості Паладій є невід'ємною складовою схеми переробки нітратної кислоти, широко застосовується у виробництві синтетичних полімерів, зокрема каучуків та нейлону. Сплави, що містять паладій, знайшли своє застосування у створенні паливних елементів [3]. Викиди двигунів автомобілів та газів на підприємствах хімічної промисловості спричиняють найбільше накопичення і забруднення Паладієм придорожніх зон, повітря, ґрунтів. Водночас, Паладій належить до групи ксенобіотиків. Потрапляючи в організм людини, викликає алергічні реакції, мутації, зниження імунітету і порушення обміну речовин [4, 5]. Тому контроль вмісту Паладію у різноманітних об'єктах є актуальною задачею аналітичної хімії.

Низький вміст Паладію у різноманітних об'єктах вимагає застосування для його визначення високочутливих методів, таких, як атомно-абсорбційний аналіз з електротермічною чи полуменевою атомізацією, мас-спектрометричний та атомно-емісійний з індуктивно-зв'язаною плазмою, нейтроноактиваційний та інші [6]. Однак, застосування їх для рутинного аналізу обмежене відносно високою вартістю обладнання та обслуговування, вимагає залучення висококваліфікованого персоналу. Перспективною у цьому плані вбачається розробка комбінованих спектроскопічних методик вилучення та визначення Паладію сорбентами, модифікованими органічними реагентами [7]. Перевагами таких методів є висока чутливість (за рахунок концентрування аналіту), простота виконання, екологічна безпечність, низька собівартість аналізу, відсутність необхідності у залученні висококваліфікованого персоналу [8]. Для вилучення платинових металів застосовують сорбенти різної природи – неорганічні та синтетичні іонообмінні матеріали [7], активоване вугілля [9]

та кремнеземи, модифіковані органічними реагентами різної природи, що містять донорні атоми Нітрогену та (або) Сульфуру [10]. Аніонообмінні властивості сорбентів, модифікованих четвертинними амонійними солями (ЧАС), раніше було успішно застосовано для вилучення та визначення аніонних поверхнево-активних речовин Кобальту, Феруму, Бісмуту у формі ацидокомплексів [11, 12], а також для платини(II) та платини(IV) [13]. Однак, відомості щодо застосування таких сорбентів для визначення Паладію у літературі не відомі.

Метою даної роботи було розробити комбіновану сорбційно-СДВ та сорбційно-рентгено-флуоресцентну методики вилучення та подальшого визначення мікрокількостей паладію(II) у формі хлоридного комплексу. Як твердофазний реагент було обрано силікагель, нековалентно іммобілізований тетрадециламоній нітратом (ТДАН-СГ), який характеризується фізичною та хімічною стійкістю, високою швидкістю седиментації та масообміну [14].

Реагенти та розчини

В роботі використовували гексан, хлороформ, тетрадециламоній нітрат (ТДАН) кваліфікації ч.д.а.; 5-(4-диметиламінобензиліден)-роданін, кваліфікації ч.д.а. (ДМАБР); ацетатну кислоту, кваліфікації х.ч.; HCl, NaOH, кваліфікації ос.ч.; мезопористий силікагель (СГ) SG-60 (Merck, Німеччина) з характеристиками: $S_{\text{пит}} = 490 \text{ м}^2/\text{г}$; $d_{\text{пор}} = 6.0 \text{ нм}$; рН суспензії = 6.5–7.5. Розчини паладію(II) вихідної концентрації готували розбавленням стандартного зразку концентрацією 1 мг/мл в 2М хлоридної кислоті; розчини потрібної концентрації готували розбавленням вихідного розчину безпосередньо перед початком аналізу. Методом спектроскопії дифузного відбиття (СДВ) вимірювали аналітичний відгук СГ і ТДАН-СГ, необробленого та обробленого розчинами паладію(II).

Апаратура та обладнання

Спектри поглинання розчинів реєстрували за допомогою спектрофотометра UNICO UV-VIS 2800 (США). Спектри поглинання сухих сорбентів вимірювали методом спектроскопії дифузного відбиття (СДВ) за допомогою спектрофотометра SPECORD M40 (Carl Zeiss, Jena, Німеччина). Рентгенофлуоресцентні спектри сухих сорбентів вимірювали за допомогою рентгенівського спектрометра Elvax (Україна). Для атомно-абсорбційних вимірювань застосовували спектрофотометр AAS N1 (Carl Zeiss, Німеччина). Кислотність розчинів контролювали скляним електродом за допомогою „Іонометра лабораторного И-160 М” (Білорусь). Зважування проводили на аналітичних терезах ABS 80-4 (Kern & Sohn GmbH, Німеччина). Розчини перемішували магнітною мішалкою MM-5 (Україна).

Процедури

Модифікацію сорбенту четвертинною амонійною сіллю здійснювали з хлороформно-гексанової суміші відповідно до [14]. Ємність сорбенту (ТДАН-СГ) за модифікатором становила $25 \pm 1 \text{ мкмоль/г}$.

Сорбцію паладію(II) здійснювали у статичному режимі. Для цього 10.0-100.0 мл водного розчину солі металу певної концентрації та кислотності, 0.1 М відносно натрій хлориду, перемішували магнітною мішалкою впродовж 1–30 хв з 0.05–0.10 г сорбенту. Модифіковані таким чином сорбенти відділяли центрифугуванням і висушували на повітрі. Рівноважну концентрацію паладію(II) у розчині контролювали спектрофотометрично за поглинанням комплексу паладію(II) з реагентом ДМАБР при

довжині хвилі 540 нм, відповідно до [15] та атомно-абсорбційним методом за найбільш чутливою резонансною лінією 247.6 нм.

Вміст Паладію на поверхні сорбенту (a , моль/г) та ступінь його вилучення (Γ) розраховували за формулами:

$$a = (C - [C]) \cdot V/m,$$

$$\Gamma = (C - [C])/C,$$

де C та $[C]$ – вихідна та рівноважна концентрації адсорбату в розчині відповідно, моль/л; V – об'єм розчину, л; m – маса сорбенту, г.

Результати та обговорення

Пробопідготовка при визначенні Pd в різноманітних об'єктах передбачає переведення його в ацидокомплекси [1, 7]. На основі констант стійкості хлоридних комплексів Pd(II) було розраховано умови утворення аніону $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ в розчині при різній кислотності і показано, що при рН від 0.0 до 5.0 кількісне зв'язування у тетрахлооропаладат ($\geq 95\%$) досягається при концентрації $\text{Cl}^- \geq 0.08$ моль/л, що добре корелює з даними літератури [10, 16]. Для подальших досліджень використовували концентрацію хлориду 0.1 моль/л.

Для встановлення оптимальних умов сорбції досліджували взаємодію паладію(II) залежно від кислотності розчину, часу контакту фаз, концентрації іону металу у розчині, співвідношення об'єму проби до маси сорбента.

Дослідження ступеня вилучення паладію(II) залежно від кислотності розчину (рис. 1) показало, що останній кількісно вилучається у діапазоні рН від 0 до 5. Для подальших досліджень було обрано рН 1.0, оскільки при рН > 3 навіть при концентрації хлориду 0.1 моль/л утворюються малорозчинні продукти гідролізу та полімерні комплекси паладію(II) [10, 16].

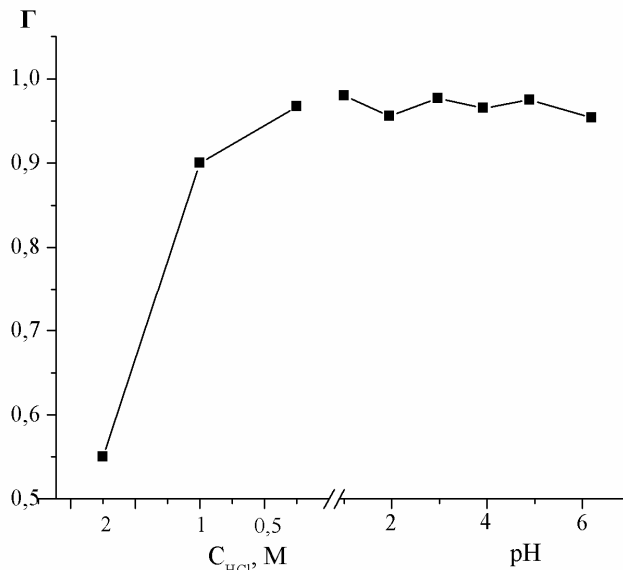


Рис. 1. Ступінь вилучення 10 мкмоль/л паладію(II) залежно від кислотності середовища.
 $C_{\text{NaCl}} = 0.1$ моль/л, t_c , хв.: 20, $V/m = 200$ мл/г

На рис. 2 наведено залежність ступеня вилучення паладію(II) від часу контакту фаз. Видно, що сорбційна рівновага за оптимальних умов встановлюється впродовж 10 хв, при цьому вилучення Pd(II) відбувається на 98%.

Дослідження ступеня вилучення паладію(II) залежно від співвідношення об'єму проби до маси сорбента показало, що кількісне вилучення $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ($\Gamma > 90\%$) досягається при співвідношенні $V/m = 1 \cdot 10^3$ мл/г. За цих умов максимальний

коефіцієнт розподілу становить $5.6 \cdot 10^3$ мл/г. Тому для подальших досліджень було обрано масу сорбенту 0.100 г та об'єм проби 100.0 мл.

За оптимальних умов сорбції максимум поглинання при 284 нм у спектрах дифузного відбиття збільшується із зростанням концентрації паладію(II) у розчині, що було покладено в основу комбінованого сорбційно-спектрофотометричного (ССФМ) визначення $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Рівняння градуувального графіка наведено в табл. 1. Межа визначення, розрахована за $3s$ критерієм, складає 0.03 мг/л.

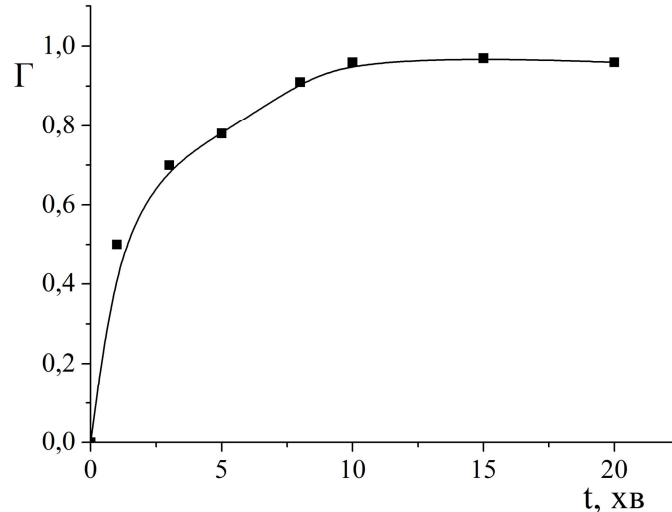


Рис. 2. Ступінь вилучення паладію(II) залежно від часу контакту фаз.
 $C_{\text{NaCl}} = 0.1$ моль/л, $\text{pH} = 1.0 \pm 0.1$, $V/m = 200$ мл/г

Таблиця 1

Параметри градуувальних графіків (ГГ) сорбційно-спектрофотометричного (ССФМ), сорбційно-рентгено-флуоресцентного (СРФ) та атомно-абсорбційного (ААС) визначення $[\text{PdCl}_4]^{2-}$.
 $y = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) \cdot C$, мг/л. $V/m = 1000$ мл/г, $\text{pH} = 1.0 \pm 0.1$, $C_{\text{NaCl}} = 0.1$ моль/л, $P = 0.95$

Метод детектування	y	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	n	R^2	Діапазон лінійності ГГ, мг/л	МВ ($3s$), мг/л
ССФМ	ΔA_{284}	0.176 ± 0.008	0.85 ± 0.03	6	0.988	0.05–0.5	0.03
СРФ	$I_{\text{відн.}}$	267 ± 38	2488 ± 82	8	0.99	0.06–1.15	0.05
ААС	I	-1.4 ± 1.1	14.6 ± 0.2	5	0.999	0–8	0.2

Для визначення благородних металів широко застосовується метод рентгено-флуоресцентної (РФ) спектрометрії [17, 18]. Інтенсивність аналітичної $K_{\alpha 1}$ -лінії Паладію збільшується із зростанням концентрації паладію(II) на сорбенті, що було покладено в основу його СРФ визначення. Рівняння градуувального графіка наведено в табл. 1. Межа визначення, розрахована за $3s$ критерієм, складає 0.05 мг/л. Дослідження інтенсивності $K_{\alpha 1}$ -лінії залежно від наважки сорбента показало, що оптимальною є маса сорбента 0.100 г. Одержаний у такий спосіб сорбент не потребує пресування в таблетки і визначення проводиться безпосередньо в сухому концентраті після сорбції. Розрахунки проводили методом внутрішнього стандарту за характеристичною лінією Zr, який міститься у силікагелі.

Для встановлення можливості застосування розроблених комбінованих сорбційно-СФМ та сорбційно-РФ методик для визначення паладію(II) у різноманітних об'єктах вивчено вплив супутніх іонів на його вилучення з розчину. Встановлено, що

визначенню 1.5 мкмоль/л Паладію заважають кратні кількості Pt(II), Pt(IV), 2-кратний Ag(I) та Au(III), 10-ти кратні надлишки Fe(III) та Cu(II) при ССФМ визначенні. Видно, що методика не вирізняється вибірковістю щодо платинових та деяких перехідних металів. Тому розроблені методики можуть бути перспективними при визначенні Паладію в об'єктах з низьким вмістом цих металів.

Таблиця 2

Визначення паладію(II) у відпрацьованих електролітах атомно-абсорбційним (ААС), та комбінованими сорбційно-спектрофотометричним (ССФМ) та сорбційно-рентгено-флуоресцентним (СРФ) методами. $n = 3, P = 0.95$

Метод	Вміст паладію(II), г/л	s_r
ПААС	0.234±0.009	0.038
ССФМ	0.224±0.011	0.049
СРФ	0.227±0.007	0.031

Розроблені сорбційно-СФМ та сорбційно-РФ методики визначення було апробовано при визначенні паладію(II) в електролітах паладіювання, з високим вмістом Стануму. Для перевірки правильності визначення Паладію у відпрацьованих електролітах було застосовано метод атомно-абсорбційної спектроскопії. Результати визначення Pd сорбційно-спектроскопічними та ААС методами наведено в табл. 2. Методики характеризуються задовільною правильністю та відтворюваністю і можуть бути запропоновані для визначення паладію(II) в об'єктах з низьким вмістом Феруму та Купруму.

Список використаної літератури

1. Jackowska D. Platinum Group Elements: A Challenge for Environmental Analytics / D. Jackowska, Ż. Polkowska, J. Namieśnik // Polish J. of Environ. Stud. – 2007. – Vol. 16., N 3. – P. 329–345.
2. Рытвин Е. И. Палладий в стоматологии / Е. И. Рытвин, И. Ю. Лебедеко, Д. С. Тикочинский, В. В. Васекин // Рос. хим. журн. – 2006. – Т. 40, № 4. – С. 41–45.
3. Zereini F. Palladium Emissions in the Environment Analytical Methods, Environmental Assessment and Health Effects / F. Zereini, F. Alt // Springer-Verlag Berlin Heidelberg. – 2006. – 640 p.
4. Ravindra K. Platinum group elements in the environment and their health risk / K. Ravindra, L. Bencs, R. V. Grieken // Sci. Total Environ. – 2004, Vol. 318, N 1-3. – P. 1–43.
5. Zereini F. Anthropogenic Emission of Platinum-group Elements into the Environment Concentration, Distribution and Geochemical Behaviour in Soils / F. Zereini, B. Skerstupp, K. Rankenburg, F. Dirksen // J. Soils & Sediments. 2001. – Vol. 1, N 1. – P. 44–49.
6. Barefoot R. R. Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold / R. R. Barefoot, J. C. Van Loon // Talanta. – 1999, Vol. 49, N 1. – P. 1–14.
7. Моходоева О.Б. Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов / О. Б. Моходоева, Г. В. Мясоедова, И. В. Кубракова // Журн. анал. химии. – 2007. – Т. 62, № 7. – С. 679–695.
8. Вода. Индикаторные системы / [В. М. Островская, О. А. Запорожец, Г. К. Будников, Н. М. Чернавская]; под ред. Ю. М. Арского. – М.: ВИНТИ РАН, ЭКОНИКС, 2002. – 256 с.
9. Тарковская И. А. Сорбция ионов платиновых металлов из водных растворов углеродными материалами / И. А. Тарковская, Л. П. Тихонова, С. В. Росоха, Н. В. Кулик // Химия и технология воды. – 2001. – Т. 23, № 6. – С. 565–582.
10. Золотов Ю. А. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей / Ю. А. Золотов, Г. М. Варшал, В. М. Иванов. – М.: Едиториал УРСС. – 2003. – 592 с.
11. Zaporozhets O. A. Silica gel and cellulose loaded with bis-quaternary ammonium salts as sensitive reagents for iron, bismuth and anionic surfactants determination in water / O. A. Zaporozhets, O. Yu. Nadzhafova, V. V. Verba, N. M. Zinchenko, V. V. Sukhan // Intern. J. Environ. Anal. Chem. – 1999. – Vol. 74, N 1-4. – С. 243–254.
12. Запорожець О. А. Застосування високомолекулярної четвертинної амонійної солі для концентрування важких металів у вигляді ацидокомплексів / О. А. Запорожець, О. Ю. Наджафова, О. І. Зубенко, В. Б. Іщенко, В. В. Трачевський, В. В. Сухан // Укр. хим. журн. – 1995. – Т. 61, № 9. – С. 64–69.

13. Volovenko O. Tetradecylammonium nitrate immobilized onto silica gel for determination of Noble metals / O. Volovenko, O. Zaporozhets // Books of abstracts. The sixth international chemistry conference Toulouse-Kyiv. – Toulouse. – 30th May-1st June 2011. – P. 92.
14. Запорожец О. А. Твердофазно-спектрофотометрическое и тест-определение сосуществующих форм фосфора в воде / О. А. Запорожец, Л. С. Зинько, И. А. Качан // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т. 62, № 12. – С. 1271–1275.
15. Gilbert H. Ayres. Spectrophotometric Determination of Palladium(II) with 5-(*p*-dimethylaminobenzylidene)-rhodanine / Gilbert H. Ayres, Banarasi D. Narang. // Anal. Chim. Acta. – 1961. – Vol. 24. – P. 241–249.
16. Гинзбург С. И. Аналитическая химия платиновых металлов / С. И. Гинзбург, Н. А. Езерская, И. В. Прокофьева, Н. В. Федоренко, В. И. Шленская, Н. К. Бельский. – М.: Наука. – 1972. – 615 с.
17. Мясоедова Г. В. Сорбция платины, палладия и родия на хелатообразующем сорбенте Полиоргс XI и их рентгенофлуоресцентное определение в концентрате / Г. В. Мясоедова, И. И. Антокольская, Г. А. Дмитриева и др. // Журн. анал. химии. – 1988. – Т. 43, № 4. – С. 673–675.
18. Шестаков В. А. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение платиновых металлов с использованием полимерного сорбента, содержащего третичный амин / В. А. Шестаков., Г. И. Малофеева., О. М. Петрухин и др. // Журн. анал. химии. – 1984. – Т. 34, № 2. – С. 311–316.

Одержано редакцією 16.11.2012
Прийнято до публікації 18.01.2013

Аннотация. Воловенко О. Б., Запорожець О. А., Семашко В. В., Іщенко М. В., Пилипюк Я. С. Определение Палладия в отработанных электролитах комбинированными сорбционно-спектроскопическими методами. *Исследовано взаємодія $PdCl_4^{2-}$ з нековалентно іммобілізованим на кремнеземі тетрадециламмоній нітратом (ТДАН-СГ). На основі констант стійкості хлоридних комплексів Pd(II) розраховані умови утворення аніона $[PdCl_4]^{2-}$ в розчині при різних значеннях рН. Сорбцію палладію(II) здійснювали в статичному режимі. Встановлені оптимальні умови вилучення палладію(II) в формі його ацидокомплексу: рН 1.0; сорбційне рівноважє встановлюється на протязенні 10 мин. Встановлено, що кількісне вилучення Палладію відбувається при співвідношенні V/m 1000 мл/г. Коефіцієнт розподілу становить 5.6 л/г. В оптимальних умовах сорбції $[PdCl_4]^{2-}$ досліджено вплив мешаючих іонів. Предложена методика для сорбційно-спектрофотометричного (ССФМ) і сорбційно-рентгено-флуоресцентного (СРФ) визначення палладію(II) в отработаних електролітах палладіювання. Величина аналітичного сигналу оцінюється вимірюванням диффузного відбиття при ССФМ визначенні, а також інтенсивністю характеристичної $K_{\alpha 1}$ -лінії Палладію при СРФ визначенні. Градуировочний графік лінійний в діапазоні концентрацій 0.05–0.5, и 0.06–1.15 мг/л відповідно. Межі виявлення, розраховані за 3 σ -критерієм, становлять 0.03 и 0.05 мг/л для сорбційно-спектрофотометричного и сорбційно-рентгено-флуоресцентного визначення палладію(II) відповідно.*
Ключевые слова: сорбция, палладий(II), тетрадециламмоний нитрат, твердофазная спектрофотометрия, сорбційно-рентгено-флуоресцентний аналіз.

Summary. Volovenko O. B., Zaporozhets O. A., Semashko V. V., Ishchenko M. V., Pylypyuk Ya. S. The determination of palladium in waste electrolyte by combined sorption-spectroscopic methods. *The interaction of $PdCl_4^{2-}$ with tetradecylammonium nitrate non-covalently immobilized onto silica surface(TDAN-SG) was investigated. The conditions of the $[PdCl_4]^{2-}$ anion formation in water solution at the different pH were calculated basing on the stability constants of the Pd(II) chloride complexes. The batch technique was used for the palladium(II) recoveries. The optimum conditions for recovery of*

Pd(II) in the form of acido complex were found: pH 1.0; the equilibrium of sorption was reached in 10 min. It was found that the quantitative recovery of palladium was at the V/m ratio been equal to 1000 ml/g. The coefficient of Pd(II) distribution was found to be 5.6 l/g. At the optimum $[PdCl_4]^{2-}$ sorption conditions the influence of some ions was investigated. The sorption-spectrophotometric(SSPM) and the sorption-X-ray-fluorescent(SXRF) methods for Pd(II) determination in the waste palladation electrolyte were proposed. Analytical response was measured by diffuse reflection spectroscopy and by the characteristic $K_{\alpha 1}$ -line of palladium. The calibration graph was linear in the range of 0.05 – 0.5, and 0.06-1.15 mg/l, respectively. The detection limits based on the 3σ criterion were equal to 0.03 mg/l for sorption-spectrophotometric determination and 0.05 mg/l for sorption-X-ray-fluorescent determination of palladium, respectively.

Key words: *sorption, palladium(II), tetradecylammonium nitrate, solid phase spectrophotometry, sorption-X-ray-fluorescent analysis.*