

УДК 543.054:543.424:546.98

СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНЕЗЕМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ И НИТРОЗО-*R*-СОЛЬЮ¹

© С. Л. Дидух, Н. В. Мазняк, В. Н. Лосев²*Статья поступила 22 января 2016 г.*

Для сорбционно-фотометрического и тест-определения палладия предложены сорбенты на основе кремнеземов, последовательно модифицированных полигексаметиленгуанидином и нитрозо-*R*-солью. В процессе сорбции на поверхности сорбентов образуются окрашенные в красный цвет комплексы палладия (II) с нитрозо-*R*-солью, имеющие максимумы в спектрах диффузного отражения при 440 и 510 нм. Образование окрашенных поверхностных комплексов палладия (II) использовано при разработке методик его сорбционно-фотометрического определения с пределом обнаружения 0,06 мкг на 0,1 г сорбента и тест-определения с минимально визуально определяемой концентрацией на уровне 0,5 мкг на 0,1 г сорбента. Линейность градуировочных графиков сохраняется в диапазоне 0,1 – 30 мкг/0,1 г. Методики использованы при определении палладия (II) в промывных водах палладиирования печатных плат и растворе после вскрытия автомобильного катализатора дожига топлива.

Ключевые слова: модифицированные кремнеземы; полигексаметиленгуанидин; нитрозо-*R*-соль; сорбционное концентрирование; палладий; определение.

Для определения палладия широко применяют фотометрические методы анализа [1]. Сочетание предварительного сорбционного концентрирования с последующим фотометрическим определением палладия непосредственно в фазе сорбента позволяет повысить селективность определения и снизить относительные пределы обнаружения палладия [2]. Для этой цели перспективно использовать не имеющие собственной окраски сорбенты на основе кремнеземов. Для сорбционного концентрирования и определения палладия с пределами обнаружения на уровне 0,1 мкг на 0,1 г сорбента предложены кремнеземы, химически модифицированные производными тиомочевины [3], меркаптопропильными [4] и *N*-пропил-*N'*-[1-(2-тиобензотиазол)-2,2',2''-трихлорэтил]мочевинными группами [5]. Сложность синтеза и ограниченная доступность химически модифицированных кремнеземов обуславливает поиск новых простых способов получения сорбентов из доступных реагентов. В этом отношении заслуживает внимания способ нековалентного закрепления органических реагентов на поверхности кремнеземов. Для закрепления широкого класса сульфопроизводных органических реагентов предложен прием, основанный на предварительном модифицировании поверхности кремнезема полимерными полиаминами [6]. Нитрозо-*R*-соль имеет в своем составе две отрицательно заряженные сульфогруппы, что позволяет дос-

таточно прочно закрепить ее на поверхности кремнеземов, предварительно модифицированных полимерными аминами [6].

В растворах в диапазоне pH 2 – 10 палладий (II) образует с нитрозо-*R*-солью комплексы красного цвета [7].

В настоящей работе для сорбционно-фотометрического определения палладия (II) использованы сорбенты на основе кремнеземов, последовательно модифицированных полигексаметиленгуанидином и 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты динатриевой солью (нитрозо-*R*-соль).

Раствор палладия (II) с концентрацией 1 г/л готовили растворением навески препарата $H_2[PdCl_4]$ в 1 М HCl. Растворы палладия (II) с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходного раствора дистиллированной водой.

В качестве основы для синтеза сорбентов использовали кремнеземы марок Силохром С-120 (фракция 0,1 – 0,2 мм, удельная поверхность 120 м²/г, средний диаметр пор ~40 – 45 нм) и Silica gel 60 производства Merck (фракция 0,06 – 0,16 мм, удельная поверхность 270 м²/г, средний диаметр пор ~12 нм). В качестве модификаторов поверхности кремнеземов использовали 7,5 %-ный раствор полигексаметиленгуанидина гидрохлорида (ПГМГ), $1,5 \cdot 10^{-4}$ М раствор нитрозо-*R*-соли (HRC) квалификации хч. Для создания необходимого значения pH использовали NaOH и ацетатный буферный раствор (pH 4,0 – 6,5).

Спектры диффузного отражения (СДО) в области 380 – 720 нм регистрировали с помощью спектрофотокolorиметра «Пульсар» (Химавтоматика, Россия). СДО приведены в координатах: функция Гуревина

¹ Работа выполнена в рамках гранта № 1931 Министерства образования и науки Российской Федерации, выделенного Сибирскому федеральному университету.

² Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл» Сибирского федерального университета, г. Красноярск, Россия; e-mail: semdid@mail.ru

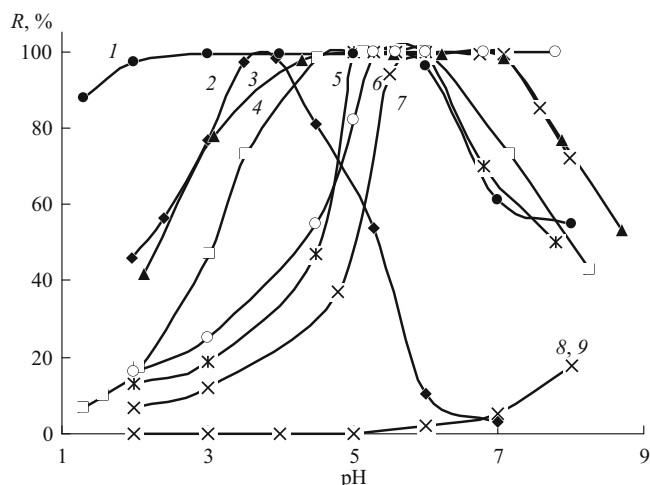


Рис. 1. Зависимости степени извлечения палладия (II) (1), железа (III) (2), меди (II) (3), железа (II) (4), алюминия (5), кобальта (II) (6), никеля (II) (7), кальция (8), магния (9) сорбентом SiO_2 -ПГМГ-HRC от pH ($c_{\text{Pd}} = 1,0$ мкг/мл; $V = 20$ мл; 0,1 г сорбента; $t_{\text{сорб}} = 5$ мин)

ча – Кубелки – Мунка ($F(R) = (1 - R)^2/2R$) — длина волны, где R — коэффициент диффузного отражения. Содержание палладия в растворах до и после сорбции определяли атомно-абсорбционным методом с использованием спектрометра Analyst-800 (PerkinElmer, США) с атомизацией в пламени ацетилен – воздух на длине волны 340,4 нм с шириной щели 0,2 нм. Для контроля pH растворов использовали иономер И-130.

Последовательное модифицирование поверхности кремнезема ПГМГ и нитрозо- R -солью проводили по методике [6]. При сорбции нитрозо- R -соли из 20 мл раствора с концентрацией $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л на 0,1 г сорбента поверхностная концентрация реагента составляет 30 мкмоль/г.

При изучении сорбции палладия (II) в статическом режиме в градуированную пробирку с притертой пробкой емкостью 25 мл вводили раствор палладия (II) необходимой концентрации, добавляли NaOH и ацетатный буферный раствор для создания необходимого значения pH и доводили объем раствора дистиллированной водой до 20 мл. Вносили 0,1 г сорбента и перемешивали в течение 1 – 20 мин. Сорбент отделяли от раствора декантацией, переносили во фторопластовую кювету, убирали излишки воды фильтровальной бумагой и регистрировали коэффициент диффузного отражения (R). При таком способе удаления излишков воды значения R постоянны в течение 20 мин в пределах погрешности измерения.

Количественное извлечение (98 – 99 %) Pd (II) сорбентами SiO_2 -ПГМГ-HRC на основе Силохром С-120 и Silica gel 60 достигается в диапазоне pH 2 – 6 (рис. 1, кривая 1) и не зависит от марки кремнезема. Время установления сорбционного равновесия не превышает 5 мин. Снижение степени извлечения при pH < 2 и pH > 7 связано с частичной десорбцией HRC с аминированной поверхности кремнезема.

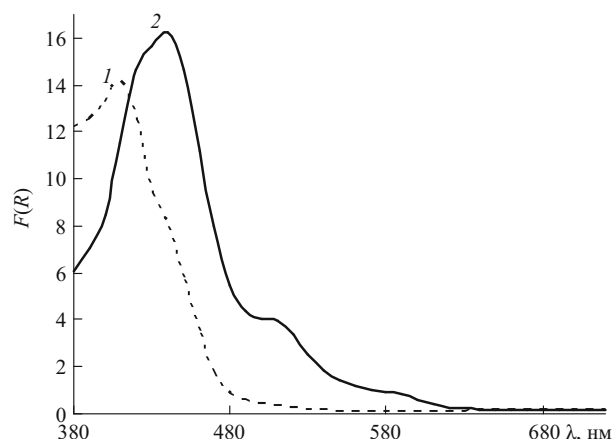


Рис. 2. Спектры диффузного отражения нитрозо- R -соли, адсорбированной на поверхности SiO_2 -ПГМГ, (1) и поверхностного комплекса палладия (II) ($c_{\text{Pd}} = 10$ мкг/0,1 г сорбента) на SiO_2 -ПГМГ-HRC (2) ($V = 20$ мл; pH 6; $t_{\text{сорб}} = 5$ мин, основа — Silica gel 60, поверхностная концентрация нитрозо- R -соли — 20 мкмоль/г)

Сорбционная емкость по палладию, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, составляет 15 мкмоль/г, что в два раза меньше количества закрепленного на поверхности реагента и соответствует образованию поверхностных комплексов палладия (II) с нитрозо- R -солью стехиометрии 1:2. Комплексы палладия (II) с нитрозо- R -солью аналогичного состава образуются в водных растворах [7].

В процессе сорбции на поверхности сорбентов образуются комплексы палладия (II) с нитрозо- R -солью, имеющие красно-коричневую окраску. В СДО сорбентов наблюдаются полосы с максимумами при 440 и 510 нм (рис. 2). Полоса с максимумом при 510 нм принадлежит комплексу палладия (II) с HRC. Максимальная интенсивность окраски сорбентов сохраняется в диапазоне pH 2 – 6 — в области pH количественного извлечения Pd (II) (см. рис. 1).

С увеличением содержания палладия на поверхности сорбентов SiO_2 -ПГМГ-HRC увеличиваются интенсивности полос поглощения в СДО при 510 нм.

Образование окрашенного поверхностного комплекса палладия (II) с нитрозо- R -солью использовано при разработке методик его сорбционно-фотометрического определения.

Построение градуировочного графика. В ряд градуированных пробирок вместимостью 25 мл вводили раствор, содержащий от 0,1 до 30 мкг Pd (II), добавляли NaOH до pH 2,0 и доводили объем раствора дистиллированной водой до 20 мл. Вносили 0,1 г сорбента SiO_2 -ПГМГ-HRC и перемешивали 5 мин. Сорбент отделяли от раствора декантацией, переносили во фторопластовую кювету, убирали излишки воды фильтровальной бумагой и измеряли коэффициент диффузного отражения при 510 нм. Линейность градуировочных зависимостей сохраняется в диапазоне 0,1 – 30 мкг палладия на 0,1 г сорбента. Предел обнаружения палладия, рассчитанный по 3 σ -критерию,

равен 0,06 мкг/0,1 г сорбента. Предел обнаружения и диапазон линейности градуировочного графика не зависят от марки кремнезема, использованного для синтеза сорбента. Относительное стандартное отклонение при определении больше 0,5 мкг палладия на 0,1 г сорбента не превышает 0,06. При сорбции из 20 мл раствора относительный предел обнаружения палладия составляет 0,003 мкг/мл.

Градуировочные зависимости описываются уравнениями:

$\Delta F(R) = 0,531c$ ($r^2 = 0,9934$) для SiO_2 -ПГМГ-HRC на основе кремнезема Силохром С-120;

$\Delta F(R) = 0,483c$ ($r^2 = 0,9977$) для SiO_2 -ПГМГ-HRC на основе кремнезема Silica gel 60, где c — концентрация палладия, мкг на 0,1 г сорбента.

Как видно из уравнений градуировочных зависимостей, чувствительность определения палладия максимальна при использовании сорбента на основе силикагеля Силохром С-120.

Нитрозо- R -соль не является селективным реагентом на Pd (II) и образует окрашенные комплексы с Co (II), Fe (III), Cu (II) и Ni (II) [8]. Однако, как видно из рис. 1, при pH 2 наблюдается минимальное извлечение Co (II), Fe (III), Cu (II) и Ni (II), что должно обеспечивать максимальную селективность выделения и определения палладия. Щелочные и щелочноземельные элементы не извлекаются сорбентом в исследованном диапазоне pH.

Для проверки селективности при pH 2,0 и pH 6,0 изучили определение палладия в бинарных системах на фоне возрастающих количеств другого элемента.

Определению 1,0 мкг Pd (II) на 0,1 г сорбента при pH 2,0 не мешают (в кратных количествах): Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} (10^3), Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} (10^2), Ni^{2+} , Fe^{2+} (50), Fe^{3+} , Cu^{2+} (30), Co^{2+} (10). При pH 6,0 Co^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} мешают определению палладия уже в кратных избытках.

Разработанные методики использованы при определении палладия в промывных водах палладиования печатных плат и растворах после вскрытия автомобильных катализаторов дожига топлива.

Определение палладия в промывных водах. В градуированные пробирки вместимостью 25 мл с притертыми пробками вводили 20 мл промывной воды, добавляли NaOH до pH 2,0. Вносили 0,1 г сорбента SiO_2 -ПГМГ-HRC и интенсивно перемешивали в течение 5 мин. Сорбент отделяли от раствора декантацией, переносили во фторопластовую кювету, убирали излишки воды фильтровальной бумагой и измеряли коэффициент диффузного отражения при 510 нм.

Содержание палладия находили по градуировочному графику. Правильность полученных результатов проверена атомно-абсорбционным методом. Результаты определения приведены в таблице.

Определение палладия в автомобильных катализаторах. Вскрытие 0,5 г катализатора проводили по методике [3]. Раствор после вскрытия переносили в колбу вместимостью 100 мл и доводили до метки 1 М HCl. Аликвоту раствора (2,0 мл) вводили в градуированную пробирку вместимостью 25 мл, добавляли дистиллированной воды и далее поступали, как описано выше. Результаты определения палладия приведены в таблице.

Тест-методики определения палладия с использованием сорбента SiO_2 -ПГМГ-HRC. Образование интенсивно окрашенного комплекса Pd (II) с HRC на поверхности сорбента использовано при его тест-определении в варианте цветowych шкал.

Для приготовления эталонной шкалы в ряд пробирок вместимостью 25 мл вводят от 0,5 до 10 мкг Pd (II) в виде раствора в 1 М HCl, добавляют NaOH до pH 2,0 и доводят объем раствора водой до 20 мл. Вносят 0,1 г сорбента с поверхностной концентрацией 15 мкмоль/г и перемешивают 5 мин. Раствор сливают, сорбенты последовательно переносят в ячейки фторопластовой пластины с увеличением концентрации палладия (рис. 3).

В ячейку отдельной пластины помещают сорбент с неизвестной концентрацией палладия, полученный при извлечении Pd (II) из промывных вод или раствора после вскрытия катализатора. Перемещением вдоль контрольной пластины визуально подбирают соответствие окраски сорбента с неизвестной концентрацией палладия окраске сорбента в контрольной пластине. Минимальная визуально определяемая концентрация палладия составляет 0,5 мкг/0,1 г сорбента. Минимальная погрешность визуального определения палладия в диапазоне 1 – 10 мкг/0,1 г сорбента составляет $\pm 0,3$ мкг. Результаты тест-определения палладия приведены в таблице.

Таким образом, для сорбционного концентрирования и сорбционно-фотометрического и тест-определения палладия (II) предложен сорбент на основе кремнезема, последовательно модифицированных полигексаметиленгуанидином и нитрозо- R -солью. Способ получения сорбентов отличается простотой выполнения из доступных реагентов и не требует сложного и дорогостоящего оборудования.

Разработаны методики сорбционно-фотометрического определения палладия с пределом обнару-

Результаты определения палладия ($\bar{x} \pm t_p S / \sqrt{n}$) в промывных водах и автомобильном катализаторе дожига топлива ($n = 5$; $P = 0,95$)

Образец	Сорбционно-фотометрический метод	Тест-метод	Атомно-абсорбционный метод
Промывная вода, ванна 1 (мг/л)	$0,15 \pm 0,02$	$0,20 \pm 0,05$	$0,155 \pm 0,006$
Промывная вода, ванна 2 (мг/л)	$0,05 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,02$	$0,045 \pm 0,005$
Катализатор дожига топлива (% масс.)	$0,09 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,05$	$0,10 \pm 0,01$

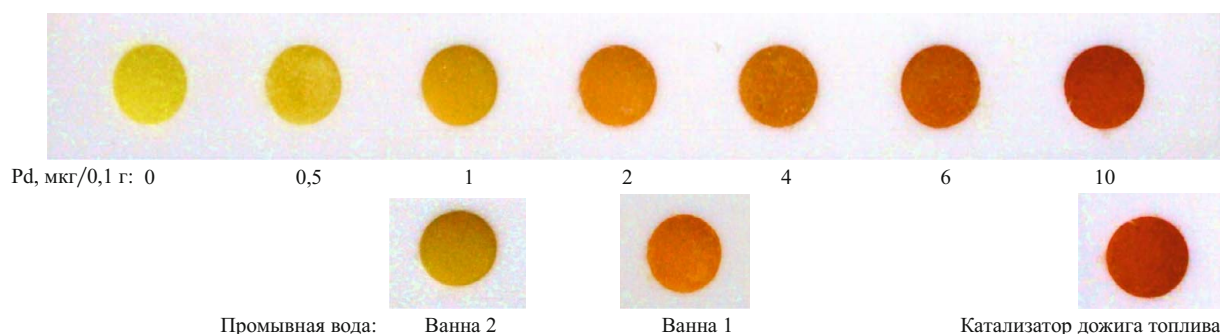


Рис. 3. Определение палладия (II) в промывной воде палладиования печатных плат и растворе после вскрытия катализатора дожига топлива с использованием сорбента SiO_2 -ПГМГ-HRC на основе кремнезема марки Силохром С-120

жения 0,06 мкг на 0,1 г сорбента (0,003 мкг/мл) при концентрировании Pd (II) из 20 мл раствора и тест-определения с минимально визуально определяемой концентрацией на уровне 0,5 мкг на 0,1 г сорбента. Разработанные методики по пределам обнаружения палладия сопоставимы с атомно-спектрометрическими методами.

Предложенные методики использованы при определении палладия в промывных водах палладиования печатных плат и автомобильном катализаторе дожига топлива. Применение тест-метода может быть рекомендовано для экспресс-контроля за содержанием палладия в техногенных водах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе: пер. с польского А. В. Гармаша. — М.: БИНОМ, 2007. — 711 с.
2. Золотов Ю. А., Цизин Г. И., Дмитриенко С. Г. и др. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. — М.: Наука, 2007. — 320 с.
3. Лосев В. Н., Волкова Г. В., Мазняк Н. В. и др. Сорбция палладия кремнеземом, химически модифицированным N-аллил-N'-пропилтиомочевинной с последующим спектрометрическим определением / Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 12. С. 1254 – 1258.
4. Losev V. N., Kudrina Yu. V., Maznyak N. V., Trofimchuk A. K. Use of silica gel chemically modified with mercapto groups for the extraction, preconcentration, and spectroscopic determination of palladium / J. Anal. Chem. 2003. Vol. 58. N 2. P. 124 – 128.
5. Дьяченко Н. А., Трофимчук А. К., Сухан В. В. Сорбционно-фотометрическое определение палладия с помощью кремнеземного сорбента с привитыми N-пропил-N'-[1-(2-тиобензтиазол)-2,2',2''-трихлорэтил]мочевинными группами / Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 2. С. 159 – 161.
6. Losev V. N., Didukh S. L., Trofimchuk A. K., Leshchenko V. N. Palladium (II) and cobalt (II) sorption by silica gel sequentially modified by polyhexamethylene guanidine and a nitroso-R salt / Mendelev Comm. 2009. Vol. 19. N 5. P. 167 – 169.
7. Иванов В. М., Самарина Т. О., Фигуровская В. Н. Оптические и цветометрические характеристики комплекса палладия (II) с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой / Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2010. Т. 51. № 2. С. 110 – 114.
8. Reshetnyak E. A., Ivchenko N. V., Nikitina N. A. Photometric determination of aqueous cobalt (II), nickel (II), copper (II) and iron (III) with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid disodium salt in gelatin films / Cent. Eur. J. Chem. 2012. Vol. 10. N 5. P. 1617 – 1623.

REFERENCES

1. Marchenko Z., Bal'tsezhak M. Metody spektrofotometrii v UF i vidimoi oblastiakh v neorganicheskom analize [Spectrophotometric methods in UV and VIS ranges in inorganic analysis]. — Moscow: Binom, 2007. — 711 p. [Russian translation].
2. Zolotov Yu. A., Tsizin G. I., Dmitrienko S. G. i dr. Sorbtionnoe kontsentrirovaniye mikrokomponentov iz rastvorov. Primeneniye v neorganicheskom analize [Sorption concentration of microcomponents from solutions. Application in inorganic analysis]. — Moscow: Nauka, 2007. — 320 p. [in Russian].
3. Losev V. N., Volkova G. V., Maznyak N. V. i dr. Sorbtitsiya palladiya kremnezemom, khimicheski modifitsirovannym N-allil-N'-propiltiomochevinoi s posleduyushchim spektrometricheskim opredeleniem [Sorption of palladium by silica chemically modified with N-allyl-N'-propylthiourea followed by spectrophotometric determination] / Zh. Analit. Khimii. 1999. Vol. 54. N 12. P. 1254 – 1258 [in Russian].
4. Losev V. N., Kudrina Yu. V., Maznyak N. V., Trofimchuk A. K. Use of silica gel chemically modified with mercapto groups for the extraction, preconcentration, and spectroscopic determination of palladium / J. Anal. Chem. 2003. Vol. 58. N 2. P. 124 – 128.
5. D'yachenko N. A., Trofimchuk A. K., Sukhan V. V. Sorbtionno-fotometricheskoe opredeleniye palladiya s pomoshch'yu kremnezemnogo sorbenta s privityimi N-propil-N'-[1-(2-tiobenztiazol)-2,2',2''-trikhlor-étil]mochevinnyimi gruppami [Sorption-photometric determination of palladium using silica sorbent modified with groups N-propil-N'-[1-(2-tiobenztiolom)-2, 2', 2''- trichlorothiourea] / Zh. Analit. Khimii. 1999. Vol. 54. N 2. P. 159 – 161 [in Russian].
6. Losev V. N., Didukh S. L., Trofimchuk A. K., Leshchenko V. N. Palladium (II) and cobalt (II) sorption by silica gel sequentially modified by polyhexamethylene guanidine and a nitroso-R salt / Mendelev Comm. 2009. Vol. 19. N 5. P. 167 – 169.
7. Ivanov V. M., Samarina T. O., Figurovskaya V. N. Opticheskie i tsvetometricheskie kharakteristiki kompleksa palladiya (II) s 1-nitrozo-2-naf-tol-3,6-disul'fokislotoi [Optical and colorimetric characteristics of the complex of palladium (II) with 1-nitroso-2-naphthol-3, 6-disulfonic acid] / Vestnik Mosk. Univ. Ser. 2. Khimiya. 2010. Vol. 51. N 2. P. 110 – 114 [in Russian].
8. Reshetnyak E. A., Ivchenko N. V., Nikitina N. A. Photometric determination of aqueous cobalt (II), nickel (II), copper (II) and iron (III) with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid disodium salt in gelatin films / Cent. Eur. J. Chem. 2012. Vol. 10. N 5. P. 1617 – 1623.