

Анализ вещества

Substances analysis

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-3-05-13

УДК (UDC) 543.054:543.068.52:543.062

СОРБЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ (II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИТИООКСАМИДИРОВАННОГО ПОЛИСИЛОКСАНА¹

© Анастасия Сергеевна Холмогорова², Людмила Константиновна Неудачина², Зубаржат Ревенеровна Галиева², Екатерина Андреевна Шакирова², Игорь Сергеевич Пузырев^{2,3}

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00292 мод. а.

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: kholmogorova@mail.ru

³ Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: igor.puzyrev@mail.ru

Статья поступила 15 ноября 2017 г.

Для извлечения палладия (II) из раствора на фоне сопутствующих компонентов предложен полисилоксан, модифицированный группами рубеоноводородной кислоты (ДТОАП). Сорбент синтезирован впервые в Институте органического синтеза УрО РАН с использованием «золь-гель»-технологии. Сорбцию палладия (II) проводили в условиях конкурентного процесса в присутствии 9 возможных сопутствующих ионов металлов. В интервале pH от 1,0 до 4,0 палладий (II) в статических условиях количественно и селективно извлекается на ДТОАП из раствора, содержащего ионы переходных металлов, в том числе, платины (IV). Для полного извлечения палладия (II) в фазу сорбента необходимо 30 мин. Показано, что сорбция палладия (II) имеет обратимый характер, количественная десорбция иона металла с поверхности сорбента возможна с применением 1 %-го раствора тиомочевины в 1 М соляной кислоте. При сорбции в динамических условиях достигнуто отделение палладия (II) от платины (IV) и сопутствующих ионов неблагородных металлов. Установлено, что ДТОАП количественно извлекает до 0,2 ммоль/г палладия (II). Разработана методика атомно-абсорбционного определения палладия (II) с предварительным концентрированием на модифицированном полисилоксане, которая апробирована при анализе модельных и промышленных растворов с высоким солевым фоном.

Ключевые слова: сорбция; палладий; полисилоксан; дитиооксамид; золь-гель; атомно-абсорбционная спектроскопия.

SORPTION-ATOMIC-ABSORPTION DETERMINATION OF PALLADIUM (II) IN AQUEOUS SOLUTIONS USING DITHIOOXAMIDATED POLYSILOXANE

© Anastasiya S. Kholmogorova,⁴ Lyudmila K. Neudachina,⁴ Zubarzhat R. Galieva,⁴ Ekaterina A. Shakirova,⁴ and Igor S. Puzyrev^{4,5}

⁴ First President of Russia B. N. Yel'tsin Ural federal university, Yekateriburg, Russia; e-mail: kholmogorova@mail.ru

⁵ I. Ya. Postovsky Institute of organic synthesis, Ural branch, Russian Academy of Sciences, Yekateriburg, Russia; e-mail: igor.puzyrev@mail.ru

Submitted November 15, 2017.

Polysiloxane modified with groups of rubeanic acid (dithiooxamidated polysiloxane (DTOAP)) is proposed for extraction of palladium (II) from the solution against the background of the accompanying components. Sorbent was synthesized for the first time at the Institute of Organic Synthesis (Ural Branch of the Russian Academy of Sciences) using "sol-gel" technique. Sorption of palladium (II) was carried out under competitive conditions with 9 possible accompanying metals ions present. Palladium (II) is quantitatively and selectively recovered under static conditions with DTOAP from a solution containing transition metal ions, including platinum (IV). It takes 30 minutes for complete extraction

of palladium (II). Reversible character of palladium (II) sorption is shown. Quantitative desorption of metal ion from the sorbent surface is possible using a 1% solution of thiourea in 1 M hydrochloric acid. Sorption under dynamic conditions provides separation of palladium (II) from platinum (IV) and concomitant ions of base metals. DTOAP provides quantitative extraction of palladium (II) in an amount up to 0.2 mmol/g. The developed method of the atomic-absorption determination of palladium (II) with a preliminary concentration on a modified polysiloxane was tested in analysis of model and industrial solutions with a high saline background.

Keywords: sorption; palladium; polysiloxan; dithiooxamide; sol-gel; atomic absorption spectrometry.

Внедрение платиновых металлов и соединений на их основе в сферу промышленного использования способствовало развитию производства катализаторов, нефтеперерабатывающей и атомной промышленности, полупроводниковой, микропроцессорной и ракетной техники [1]. Обладающие антиканцерогенными свойствами координационные соединения платины и палладия, например, *цис*-диаминдихлорплатину (II), широко используют в медицине [2]. С каждым годом потребление платиновых металлов неуклонно растет, в то время как источники их в земной коре становятся менее доступными. По этой причине в настоящее время все больше усилий предпринимается для развития технологии извлечения ценных компонентов из промышленных отходов и вторичного сырья: отработанных катализаторов, электронных устройств, фиксажных растворов и т.д. Низкое содержание платиновых металлов в различных объектах на фоне сопутствующих компонентов обуславливает необходимость использования предварительного концентрирования и отделения аналита от макрокомпонентов пробы.

Концентрирование следовых количеств элементов осуществляют различными физико-химическими методами: электролитического осаждения, жидкостной экстракции, осаждения и соосаждения, а также твердофазной экстракции (ТФЭ). Метод твердофазной экстракции (сорбции) получил широкое применение благодаря комплексу важных свойств: это относительно нетрудоемкий процесс, который обычно проводят при комнатной температуре, он отличается легкостью разделения фаз и возможностью автоматизации, характеризуется высокими коэффициентами концентрирования и не требует использования больших количеств дорогостоящих растворителей и растворов токсичных экстрагентов [3].

Для извлечения и концентрирования ионов платиновых металлов применяют сорбенты природного происхождения: угли, водоросли различных видов, цеолиты, фруктовые косточки [4 – 6] и синтетические сорбенты на основе органических и неорганических матриц. В качестве твердых матриц используют различные смолы Amberlite и Purolite, хитозаны, соединения кремния [7 – 10].

Кремнийорганические сорбенты (кремнеземы, силикагели, полисилоксаны) привлекают внимание исследователей механической, термической и химической устойчивостью. Они не подвержены набуханию и после проведения кратковременной активации либо регенерации готовы к работе. Особый интерес представляют модифицированные полисилоксаны, полученные «золь-гель»-методом, которые уже показали свою эффективность в извлечении палладия (II) и платины (IV) из индивидуальных растворов [11, 12]. Кроме того, в работе [13] показано, что полисилоксан, модифицированный краун-соединениями, селективно извлекает палладий (II) из сложнокompонентных систем.

Для получения селективных сорбентов поверхность твердых носителей модифицируют S- и N-содержащими функциональными группами, что обусловлено высоким сродством ионов платиновых металлов к атомам азота и серы. Рубеановодородная кислота (дитиооксамид) хорошо зарекомендовала себя как реагент для спектрофотометрического определения следовых количеств ионов переходных металлов [14]. В настоящее время ее используют в качестве модифицирующего реагента в целях получения сорбентов, пригодных для селективного извлечения ионов благородных металлов [15 – 18].

Объект исследования настоящей работы — дитиооксамидированный полисилоксан (ДТОАП), представляющий собой полисилоксановую матрицу с привитыми группами рубеановодородной кислоты. Цель работы — установление условий количественного и селективного извлечения ионов платиновых металлов на ДТОАП из сложных систем.

Синтез ДТОАП осуществлен по «золь-гель»-технологии в несколько стадий по методике, описанной в работе [19]. Аттестация объектов исследования проведена в Институте органического синтеза УрО РАН. Методом элементного анализа рассчитано содержание привитых дитиооксамидных групп в ДТОАП, которое составило 0,68 ммоль/г.

Методика сорбционного эксперимента

Предполагая применение сорбента для выделения палладия (II) из растворов сложного состава, сорбционные свойства ДТОАП исследовали в условиях конкурентной сорбции в статическом режиме методом ограниченного объема. В качестве мешающих выбраны ионы металлов ПА группы (магния и кальция), поскольку они являются макрокомпонентами различных природных объектов (метеоритов, горных пород, руд, минералов), ионы переходных металлов (кобальта, никеля, меди, кадмия, цинка, марганца, платины), которые часто сопутствуют палладию и, кроме того, являются основными конкурентами при сорбции, так как обладают сродством к азоти- и серосодержащим функциональным группам, а также свинец, присутствующий в палладийсодержащих минералах в качестве основного компонента (медно-никелевые руды, звягинцевит и др.). Для проведения эксперимента в коническую колбу с сорбентом массой 10 мг добавляли 50,0 см³ сорбционного раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ионов металлов (C_0), с заданным значением кислотности среды, которую создавали ацетатным буферным раствором. Системы оставляли при периодическом перемешивании в течение определенного промежутка времени, затем отделяли раствор от сорбента фильтрованием и определяли остаточную концентрацию ионов металлов в растворе методом атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в пламени (ПААС) с использованием спектрометра Solaar M6 (Thermo Scientific, США). При проведении сорбционных экспериментов в динамических условиях готовый сорбционный раствор с pH 3,0, содержащий $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ионов металлов, пропускали через концентрирующий патрон, заполненный ДТОАП, фильтрат на выходе из патрона собирали порциями по 10,0 см³ и определяли в нем содержание ионов металлов методом ПААС. Количество сорбированного иона металла на единицу массы сорбента рассчитывали по формуле: $a = (C_0 - C)V/g$, где C_0 и C — концентрации ионов металла в растворе до и после сорбции соответственно, моль/дм³; V — объем сорбционного раствора, дм³; g — масса сорбента, г.

Методика извлечения палладия. Апробацию ДТОАП для концентрирования палладия (II) из растворов, содержащих ряд сопутствующих ионов металлов, проводили в статических и динамических условиях. В первом случае к анализируемому раствору, содержащему палладий (II), платину (IV) и ряд других ионов переходных и щелочноземельных металлов, добавляли ацетатный буферный раствор с pH 3,0. Готовый раствор добавляли к навеске дитиооксидирован-

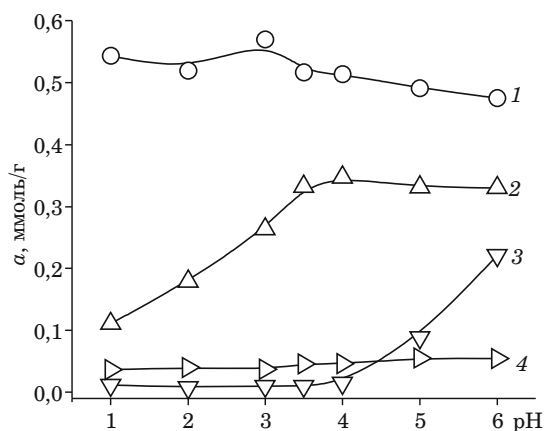


Рис. 1. Зависимость сорбции ионов металлов ДТОАП от значения pH раствора в условиях конкурентной сорбции: 1 — Pd (II); 2 — Pt (IV); 3 — Cu (II); 4 — Co (II), Cd (II), Zn (II), Ni (II), Mn (II), Pb (II), Ca (II), Mg (II) (ацетатный буферный раствор; $g = 0,0100$ г; $d_{\text{зерна}} < 0,071$ мм; $C_0 = (1 - 2) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³)

ного полисилоксана и перемешивали в течение 30 мин. Затем сорбент отделяли от раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой и оставляли сушиться при комнатной температуре. Высушенный сорбент заливали 1 %-ным раствором тиомочевины в 1,0 М хлороводородной кислоте (25,0 см³) и определяли содержание ионов металлов в растворе методом ПААС.

Концентрирование палладия (II) в динамических условиях осуществляли по следующей методике: через концентрирующий патрон ДИАПАК, заполненный дитиооксидированным полисилоксаном, пропускали определенный объем сорбционного раствора; фильтрат на выходе из патрона собирали и определяли содержание в нем ионов металлов методом ПААС. Сорбент промывали дистиллированной водой и пропускали раствор элюента объемом 5,0 см³, нагретый до температуры 70 °С. Рассчитывали количество сорбированного и десорбированного иона металла.

Кислотность среды играет важную роль при работе с сорбентами: она оказывает влияние на химическую форму и реакционную способность функциональных групп сорбента и иона сорбата и, как следствие, определяет селективность сорбционного материала к тем или иным компонентам раствора. Результаты исследования селективных свойств ДТОАП в статических условиях представлены в виде зависимости сорбции ионов металлов от pH раствора на рис. 1.

В исследуемом интервале кислотности в наибольшей степени извлекается палладий (II). Сорбция ионов благородных металлов близка к нулю (см. рис. 1); экспериментальные точки для кобальта (II), кадмия (II), цинка (II), никеля (II), марганца (II), свинца (II), кальция (II) и магния (II) совпадают в пределах погрешности, по-

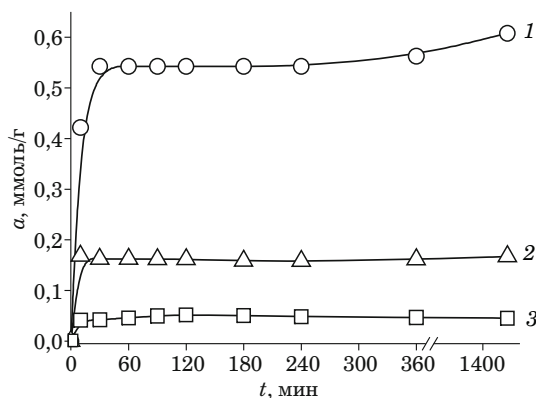


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ионов металлов на ДТОАП в условиях конкурентной сорбции: 1 — Pd (II); 2 — Pt (IV); 3 — Cd (II), Zn (II), Ni (II), Mn (II), Pb (II), Ca (II), Mg (II) (ацетатный буферный раствор, pH 3,5; $g = 0,0100$ г; $d_{\text{зерна}} < 0,071$ мм; $C_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³)

этому они изображены в виде одной суммарной кривой 4. Отклонением от прямолинейного вида зависимости сорбции палладия (II) при pH 3,0 нельзя пренебрегать, поскольку данный результат воспроизводится во всех экспериментах и выходит за границы доверительного интервала. В диапазоне значений pH от 1,0 до 4,0 палладий (II) подавляет сорбцию платины (IV) по сравнению с сорбцией из индивидуальных растворов [20] и селективно извлекается из раствора, содержащего все исследуемые ионы металлов.

Понижение сорбции платины (IV) по сравнению с палладием (II) с увеличением кислотности среды может быть следствием влияния по крайней мере двух факторов. Во-первых, по литературным данным [16] значение константы устойчивости комплекса палладия (II) с группами рубеоноводородной кислоты, закрепленными на поверхности кремнезема, выше, чем для платины (IV) в 5 раз. Во-вторых, малая степень извлечения платины (IV) может быть связана с образованием очень устойчивых ($\lg K_{\text{уст}} = 33,9$) инертных комплексов состава $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ по сравнению с лабильными хлоридными комплексами палладия (II) ($\lg K_{\text{уст}} [\text{PdCl}_4]^{2-} = 12,24$), что препятствует образованию комплексов с функциональными группами дитиооксанидированного полисилоксана [21].

Привлечение образования аква- и гидроксо-комплексов платины (IV) и палладия (II) к объяснению закономерности сорбции данных ионов,

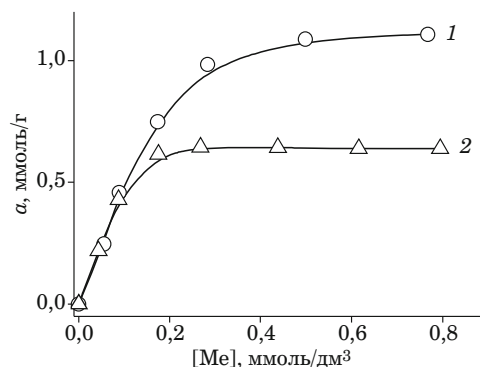


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов металлов на ДТОАП: 1 — Pd (II); 2 — Pt (IV) (ацетатный буферный раствор; pH 3,0; $g = 0,0100$ г; $d_{\text{зерна}} < 0,071$ мм; $T = 293 \pm 2$ К)

в том числе, понижения сорбции платины (IV), не представляется возможным, поскольку константы устойчивости этих комплексов в условиях нашего эксперимента в литературе отсутствуют. Поэтому для получения однозначной трактовки протекающих при сорбции процессов необходимо проведение дополнительных исследований.

При изучении влияния pH раствора на сорбцию платины (IV) и палладия (II) установлено, что для отделения палладия (II) от посторонних ионов металлов наиболее благоприятна сильно-кислая среда ($\text{pH} < 4$). Для совместного извлечения этих ионов необходим раствор с $\text{pH} > 3$. Литературные данные по сорбции платины (IV) и палладия (II) на дитиооксанидированных сорбентах подтверждают полученные результаты: для извлечения палладия (II) на модифицированном хитозане оптимальным является интервал pH от 2,0 до 2,5 [18]; закрепление рубеоноводородной кислоты на матрице из полибензимидазола позволяет извлекать платину (IV) при pH 2,0 и палладий (II) при pH 1,3 [15], на дитиооксанидированном кремнеземе происходит совместное извлечение ионов платиновых металлов при pH 5,2 [16].

На основании полученных данных для проведения последующих сорбционных экспериментов выбрано значение pH 3,0, позволяющее количественно извлечь палладий (II).

Важной характеристикой сорбционных материалов является скорость достижения равновесия. Если сорбция протекает медленно, то увеличиваются время, необходимое для концентрирования, и эффективность разделения элемен-

Таблица 1. Значения коэффициентов корреляции при аппроксимации изотерм сорбции палладия (II) и платины (IV)

Ион	Изотерма Ленгмюра	Изотерма Фрейндлиха	Изотерма Редлиха – Петерсона	Изотерма Ленгмюра – Фрейндлиха	Изотерма Тота
Палладий (II)	0,970	0,898	0,996	0,995	0,997
Платина (IV)	0,951	0,863	0,990	0,995	0,999

тов. Кинетические кривые сорбции ионов металлов на ДТОАП представлены на рис. 2.

В ходе исследования кинетических свойств ДТОАП установлено, что данный сорбент за 30 мин практически полностью извлекает палладий (II), при этом степень извлечения сопутствующих ионов металлов не превышает 43 %.

Изучение зависимости равновесной сорбции палладия (II) и платины (IV) на ДТОАП от исходной концентрации ионов металлов при индивидуальном присутствии в растворе проводили в статических условиях. Полученные результаты представлены на рис. 3.

Полученные изотермы сорбции палладия (II) и платины (IV) наилучшим образом аппроксимируются изотермами сорбции Редлиха – Петерсона, Ленгмюра – Фрейндлиха и Тота для гетерогенных поверхностей (табл. 1)

Уравнение изотермы Тота позволило рассчитать параметр $a_{\max}$ — предельное значение сорбционной емкости сорбента по ионам металла [22]:

$$a_e = \frac{a_{\max} C}{(a_T + C^q)^{1/q}},$$

где a_e и $a_{\max}$ — количество сорбируемого иона металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия и максимальная сорбционная емкость соответственно, ммоль/г; C — равновесная концентрация сорбата в водной фазе, ммоль/дм³;

a_T — константа сорбции Тота, (ммоль/дм³)^q; q — коэффициент гетерогенности.

Полученные значения $a_{\max}$ представлены в табл. 2. Для оценки эффективности ДТОАП в отношении извлечения палладия (II) и платины (IV) рассчитанные значения сорбционной емкости сравнили с литературными данными.

Сравнение значений обменных емкостей по палладию (II) и платине (IV) (см. табл. 2) показывает, что ДТОАП позволяет извлекать ионы платиновых металлов в количестве, в несколько раз превышающем значения сорбционной емкости кремнийорганических сорбентов, описанных в литературе, что обусловлено высокой концентрацией привитых групп на его поверхности. Исключение составляет тиокарбомойлированный полисилоксан [11, 12], сорбционная емкость которого по ионам платины (IV) почти в два раза выше, чем у исследуемого в настоящей работе ДТОАП.

Соотношение концентрации функциональных групп ДТОАП и сорбционной емкости позволило нам рассчитать максимальное количество иона металла, связываемого одним лигандом. Установлено, что один ион платины (IV) связывается одной дитиооксамидной группой (ДТОА), т.е. молярное соотношение Pt: ДТОА равно 1:1. Для палладия (II) соотношение Me:ДТОА составляет 2:1.

Для исследования регенерационных свойств ДТОАП в качестве десорбентов были выбраны

Таблица 2. Сорбционная емкость сорбентов на основе оксида кремния по ионам палладия и платины

Сорбент	Сорбционная емкость сорбента, ммоль/г		Литература
	Pd (II)	Pt (IV)	
Силикагель, модифицированный аминопропильными группами	1,362	—	[7]
Силикагель, модифицированный цистеином	0,81	0,75	[8]
Силикагель, модифицированный дифенилкетонмоноотиосемикарбазоном	0,73	—	[9]
Силикагель, модифицированный тиофен-2-карбальдегидными группами	0,046	—	[10]
Полисилоксан, модифицированный тиомочевинной	0,650	1,203	[11, 12]
Полисилоксан, модифицированный аминопропильными группами	>0,90	2,52	
Полисилоксан, модифицированный <i>цис</i> -ди(аминоциклогексил)-18-краун-6	0,782	—	[13]
Кремнезем, модифицированный дитиооксамидными группами	0,198	0,103	[16]
Силикагель, модифицированный дитиооксамидными группами	0,035	—	[17]
Силикагель, модифицированный диметилглиоксимом	0,038	—	[23]
Силикагель, модифицированный 2-меркаптобензотиазолом	0,169	0,033	[24]
Силикагель, модифицированный роданином	0,122	—	[25]
Силикагель, модифицированный дипиридином	>0,733	—	[26]
Силикагель, модифицированный тиомочевинной	0,284	0,394	[27, 28]
ДТОАП	1,403	0,641	Настоящая работа

«—» — нет данных.

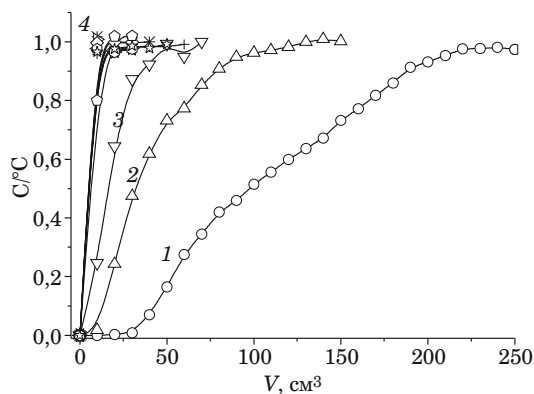


Рис. 4. Динамические кривые сорбции ионов металлов ДТОАП в условиях конкурентной сорбции: 1 — Pd (II); 2 — Pt (IV); 3 — Cu (II); 4 — Co (II), Cd (II), Zn (II), Ni (II), Mn (II), Pb (II), Ca (II), Mg (II) (ацетатный буферный раствор; pH 3,0; скорость пропуска раствора — 2 см³/мин; $g = 0,0500$ г; $0,125 < d_{\text{зерна}} < 0,071$ мм; $C_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $T = 293 \pm 2$ К)

1 %-ный раствор тиомочевина в 1 М хлороводородной и серной кислотах, 1 М раствор азотной кислоты, 0,5 %-ный раствор диэтилдитиокарбамида, 0,5 М раствор ЭДТА. Изучали десорбцию палладия (II) и платины (IV), извлеченных на полисилоксан из индивидуальных растворов.

Установлено, что использование солянокислого раствора тиомочевина позволяет добиться 100 %-ной десорбции палладия (II), в то время как степень десорбции платины (IV) не превышает 25 %.

Для оценки возможности избирательного концентрирования палладия (II) на ДТОАП в качестве анализируемого объекта выбран модельный раствор с высоким солевым фоном, содержащий, помимо платиновых, ионы переходных и щелочноземельных металлов. Данная задача актуальна для извлечения палладия (II) из растворов выщелачивания руды, сточных вод гидрометаллургических производств, отходов гальванического ювелирного производства. В табл. 3 представлены результаты концентрирования ионов металлов из модельного раствора в статических условиях.

Установлено (см. табл. 3), что при сорбции из модельного раствора сложного состава извлекается 96,4 % исходного количества палладия (II).

Платина (IV) извлекается дитиооксимирированным полисилоксаном на 40,2 %, а содержащиеся в анализируемом растворе ионы неблагородных металлов — не более чем на 10 %. Таким образом, применение ДТОАП позволяет значительно упростить состав анализируемой пробы и способствует частичному разделению ионов платиновых металлов.

На предложенный способ получено положительное решение о выдаче патента на изобретение [29].

В настоящее время все больше внимания уделяется динамическому варианту сорбции с применением концентрирующих колонок. Динамический вариант сорбционного метода отличается высокими коэффициентами концентрирования, устраняет необходимость разделения фаз после сорбции и открывает возможность автоматизации всего цикла анализа, включая стадию пробоподготовки [3]. Известно, что при переходе от статического варианта сорбции к динамическому улучшается эффективность разделения компонентов анализируемого раствора за счет многократного повторения циклов сорбция-десорбция при движении пробы через колонку с сорбентом, в результате чего избирательно извлекается аналит.

При пропускании сорбционного раствора через концентрирующий патрон, заполненный дитиооксимирированным полисилоксаном, получены динамические выходные кривые, представленные на рис. 4.

Зависимости (см. рис. 4) свидетельствуют об отделении палладия (II) от сопутствующих ионов металлов. По полученным динамическим кривым сорбции ионов металлов рассчитана полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ) дитиооксимирированного полисилоксана, значение которой по ионам палладия (II) составило 0,71 ммоль/г, по ионам платины (IV) — 0,32 ммоль/г, а по ионам неблагородных металлов — менее 0,1 ммоль/г.

Необходимо отметить, что начальный участок кривой сорбции палладия (II) лежит на оси абсцисс. Это указывает на количественное извлечение иона металла в диапазоне до 0,2 ммоль/г и определяет возможность применения дитиоокса-

Таблица 3. Результаты определения ионов металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии после концентрирования на ДТОАП

Ион металла	Введено в раствор, мг	Содержание в растворе после десорбции, мг	Степень извлечения, %
Pd (II)	0,563	0,543	96,4
Pt (IV)	0,641	0,258	40,2
Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II), Zn (II), Pb (II), Mn (II), Ca (II), Mg (II)	0,4 – 1,0	Менее 0,1	Менее 10

мидированного полисилоксана для аналитических целей.

В целях оценки применимости ДТОАП для анализа реальных объектов мы провели эксперимент по сорбционному концентрированию палладия (II) из сложных систем с его последующим определением атомно-абсорбционным методом.

Для приготовления анализируемого раствора в мерные колбы вместимостью 500,0, 100,0 и 50,0 см³ (V_1) помещали аликвотный объем стандартного образца раствора палладия (II) (ГСО 8432 – 2003) для создания концентрации иона металла в конечном растворе 0,01, 0,1 и 1,0 мг/дм³. Таким образом, содержание палладия (II) в анализируемом растворе составляло не менее 5 мкг. Кроме определяемого иона, в каждую колбу добавляли разные количества растворов солей меди (II), никеля (II), кобальта (II), марганца (II), кадмия (II), цинка (II), кальция (II), магния (II), бария (II), стронция (II) и платины (IV) и вносили мерным цилиндром необходимый объем хлороводородной кислоты для создания кислотности 1 моль/дм³ HCl.

Полученные растворы пропускали через концентрирующий патрон ДИАПАК, в который предварительно помещали навеску ДТОАП массой $0,030 \pm 0,005$ г, со скоростью 3 – 4 см³/мин. После пропускания приготовленного раствора сорбент в патроне промывали 10 см³ дистиллированной воды. Для десорбции палладия (II) с поверхности ДТОАП через патрон пропускали 5,0 см³ 1 %-ного раствора тиомочевин в 1 М соляной кислоте, нагретого до температуры 70 °С.

Полученные средние значения концентрации палладия (II), рассчитанные по четырем параллельным определениям, представлены в табл. 4.

Показано (см. табл. 4), что при различном содержании иона металла в растворе палладий (II) количественно извлекается на фоне сопутствующих в растворе ионов неблагородных металлов и платины (IV).

Разработанная нами методика была также апробирована при анализе растворов Pd 600 и ACTIVATOR PD600, используемых для активации некаталитической медной поверхности перед процессом химического никелирования и содержащих, помимо палладия (II), до 5 % соляной кислоты. Рассчитанные по двум параллельным определениям значения содержания палладия (II) в растворах ACTIVATOR PD600 и Pd 600 составили 3,05 и 2,58 % соответственно, что согласуется с аттестованными значениями (3 и менее 3 % соответственно). Таким образом, предлагаемую методику можно использовать для аналитического концентрирования палладия (II) из растворов с высоким солевым фоном.

Таблица 4. Результаты определения палладия (II) в водных растворах с предварительным концентрированием на ДТОАП ($n = 4$; $P = 0,95$)

Номер образца	Содержание палладия (II) в анализируемом растворе, мг/дм ³	Найдено палладия (II), мг/дм ³
1	$1,00 \pm 0,03$	$1,01 \pm 0,02$
2	$0,100 \pm 0,003$	$0,100 \pm 0,007$
3	$0,0100 \pm 0,0002$	$0,0098 \pm 0,0008$

Сравнение полученных в настоящей работе результатов с литературными данными позволяет заключить следующее: в отличие от известных методов определения палладия (II) предлагаемая методика не требует использования токсических растворителей, как описано в работе [23], исключает процедуру приготовления буферных растворов, которая описана в работах [7, 9, 10, 23]. Кроме того, в рассматриваемой методике для регенерации поверхности сорбента и десорбции палладия (II) требуется меньший объем (не более 5,0 см³) раствора элюента по сравнению с указанным в работах [7, 24].

Необходимо отметить, что дитиооксамидированный полисилоксан выгодно отличается от других материалов, применяемых для разделения палладия и платины: он характеризуется высокой механической прочностью и термической устойчивостью; не набухает в водных и органических средах и не требует предварительной подготовки, как в случае органических сорбентов. По сравнению с неорганическими сорбентами природного происхождения ДТОАП обладает высокой избирательностью извлечения палладия (II). Установлено, что определению палладия (II) не мешают 300-кратные избытки меди (II), никеля (II), кобальта (II), кадмия (II), цинка (II), марганца (II), кальция (II), магния (II), бария (II) и стронция (II), а также 100-кратные избытки платины (IV).

Разработанная нами методика аттестована в ФГПУ «УНИИМ», получено свидетельство об аттестации № 251.0092/01.00258/2016 от 27.06.2016 г.

Таким образом, в ходе исследования сорбционных свойств дитиооксамидированного полисилоксана определены условия селективного выделения палладия (II) из растворов сложного состава, емкость сорбента и условия количественной десорбции иона металла с поверхности сорбента. На основании полученных результатов разработанная методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения палладия (II) с применением ДТОАП, выгодно отличающаяся высокой избирательностью, экспрессностью и использованием общедоступных и нетоксичных реагентов. Пока-

зана перспективность использования исследуемого дитиооксимирированного полисилоксана для анализа реальных объектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дробот Д. В., Буслаева Т. М. Редкие и платиновые металлы в XX–XXI вв. / Росс. хим. журн. 2001. Т. 45. № 2. С. 46 – 55.
2. Jamieson E. R., Lippard S. J. Structure, recognition, and processing of cisplatin-DNA adducts / Chem. Rev. 1999. Vol. 99. N 9. P 2467 – 2498.
3. Золотов Ю. А., Цизин Г. И., Моросанова Е. И. и др. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 41 – 66.
4. Wołowicz A., Hubicki Z. Carbon-based adsorber resin Lewatit AF 5 applicability in metal ion recovery / Microporous Mesoporous Mater. 2016. Vol. 224. P. 400 – 414.
5. Еремина А. О., Головина В. В., Соболев А. А., Чесноков Н. В. Сорбционное извлечение палладия углеродными сорбентами из водных растворов / Журн. СФУ. Химия. 2015. Т. 8. № 4. С. 541 – 549.
6. Yi Q., Fan R., Xie F., et al. Recovery of palladium (II) from nitric acid medium using a natural resin prepared from persimmon dropped fruits residues / Taiwan Inst. Chem. E. 2016. Vol. 61. P. 299 – 305.
7. Ebrahimzadeh H., Tavassoli N., Amini M. M., et al. Determination of very low levels of gold and palladium in wastewater and soil samples by atomic absorption after preconcentration on modified mcm-48 and mcm-41 silica / Talanta. 2010. Vol. 81. N 4 – 5. P. 1183 – 1188.
8. Mladenova E., Dakova I., Karadjova I. Column solid phase extraction and determination of ultra-trace Au, Pd and Pt in environmental and geological samples / Microchim. J. 2012. Vol. 101. P. 59 – 64.
9. Sharma R. K., Pandey A., Gulati S., et al. An optimized procedure for preconcentration, determination and on-line recovery of palladium using highly selective diphenyldiketone-monothiosemicarbazone modified silica / J. Hazard. Mater. 2012. Vol. 209 – 210. N 1. P. 285 – 292.
10. Jamali M. R., Assadi Ya., Shemirani F., et al. Application of thiophene-2-carbaldehyde-modified mesoporous silica as a new sorbent for separation and preconcentration of palladium prior to inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination / Talanta. 2007. Vol. 71. N 4. P. 1524 – 1529.
11. Неудачина Л. К., Голуб А. Я., Горбунова Е. М. и др. Сорбционные материалы на основе модифицированных полисилоксанов / Неорг. матер. 2011. Т. 47. № 4. С. 492 – 498.
12. Неудачина Л. К., Голуб А. Я., Холмогорова А. С. Сорбционное извлечение палладия (II) модифицированными полисилоксанами / Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87. № 7. С. 920 – 927.
13. Bai F., Ye G., Chen G., et al. Highly selective recovery of palladium by a new silica-based adsorbent functionalized with macrocyclic ligand / Sep. Purif. Technol. 2013. Vol. 106. N 3. P. 38 – 46.
14. Sandell E. B., Onishi H. Photometric Determination of Traces of Metals: General Aspects. — NY: John Wiley & Sons Limited, 1978. — 1085 p.
15. Chanda M., Rempel G. L. Attaching chelating ligands to polybenzimidazole via epoxidation to obtain metal selective sorbents / J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1989. Vol. 27. P. 3237 – 3250.
16. Kravchenko O. V., Yatsimirskii K. B., Belyakova L. A., et al. Complexing of Pd (II) and Pt (II) by dithiooxamide immobilized on SiO₂ / Theor. Exp. Chem. 1998. Vol. 34. N 6. P. 338 – 342.
17. Schilling T., Schramel P., Michalke B., Knapp G. Separation of noble metal ions on silica with chemically bonded ligands / Microchim. Acta. 1994. Vol. 116. N 1. P. 83 – 90.
18. Guibal E., Von Offenbergy Sweeney N., Vincent T., et al. Sulfur derivatives of chitosan for palladium sorption / React. Funct. Polym. 2002. Vol. 50. N 2. P. 149 – 163.
19. Пузырев И. С., Неудачина Л. К., Мехмаев А. В. и др. Получение сорбционных материалов на основе дитиооксимирированного аминопропилполисилоксана / Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87. № 6. С. 721 – 726.
20. Холмогорова А. С., Неудачина Л. К., Пузырев И. С. и др. Сорбционное извлечение переходных металлов дитиооксимирированным полисилоксаном / Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87. № 10. С. 1449 – 1456.
21. Лещ И. Ю., Рубель И. Г. Некоторые данные по термодинамике соединений платиновых металлов / Труды института «Гипроникель». 1964. № 19. С. 26 – 49.
22. Onyango M. S., Kojima Y., Aoyi O. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9 / J. Colloid Interface Sci. 2004. Vol. 279. N 2. P. 341 – 350.
23. Tokaoglu S., Oymak T., Kartal S. Determination of palladium in various samples by atomic absorption spectrometry after preconcentration with dimethylglyoxime on silica gel / Anal. Chim. Acta. 2004. Vol. 511. N 2. P. 255 – 260.
24. Pu Q., Su Z., Hu Z., et al. 2-Mercaptobenzothiazolebonded silica gel as selective adsorbent for preconcentration of gold, platinum and palladium prior to their simultaneous inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination / J. Anal. At. Spectrom. 1998. Vol. 13. N 4. P. 249 – 253.
25. Liu P., Pu Q. S., Sun Q. Y., Su Z. X. Synthesis of rhodamine-bonded silica gel and its application in the preconcentration and separation of noble metals / Fresenius J. Anal. Chem. 2000. Vol. 366. N 8. P. 816 – 820.
26. Mehrani K., Mehrani A., Amini M., et al. Dipyritylamine-modified nanoporous silicas as new sorbents for the separation and pre-concentration of palladium / Microchim. Acta. 2011. Vol. 173. N 1. P. 521 – 527.
27. Liu P., Pu Q., Su Z. On-line preconcentration and separation of platinum using thiourea modified silica gel with microwave assisted desorption for FAAS determination / Analyst. 2000. Vol. 125. N 6. P. 1205 – 1209.
28. Liu P., Pu Q., Su Z. Synthesis of silica gel immobilized thiourea and its application to the on-line preconcentration and separation of silver, gold and palladium / Analyst. 1999. Vol. 125. N 1. P. 147 – 150.
29. Пат. RU 2625205 C1, МПК C22B 11/00, C22B 3/24. Способ извлечения палладия с помощью полисилоксана / Холмогорова А. С., Неудачина Л. К. N 2016110278; заявл. 21.03.2016; опубл. 12.07.2017. Бюл. N 20.

REFERENCES

1. Drobot D. V., Buslaeva T. M. Rare and platinum metals in the XX – XXI centuries / Ross. Khim. Zh. 2001. Vol. 45. N 2. P. 46 – 55 [in Russian]
2. Jamieson E. R., Lippard S. J. Structure, recognition, and processing of cisplatin-DNA adducts / Chem. Rev. 1999. Vol. 99. N 9. P. 2467 – 2498.
3. Zolotov Yu. A., Tsygin G. I., Morosanova E. I., et al. Sorption preconcentration of microcomponents for chemical analysis / Russian Chem. Rev. 2005. Vol. 74. N 1. P. 37 – 60.
4. Wołowicz A., Hubicki Z. Carbon-based adsorber resin Lewatit AF 5 applicability in metal ion recovery / Microporous Mesoporous Mater. 2016. Vol. 224. P. 400 – 414.
5. Eremina A. O., Golovina V. V., Sobolev A. A., Chesnokov N. V. Sorption of Palladium by Carbon Sorbents from Aqueous Solutions / Zh. SFU. Khim. 2015. Vol. 8. N 4. P. 541 – 549 [in Russian].
6. Yi Q., Fan R., Xie F., et al. Recovery of palladium (II) from nitric acid medium using a natural resin prepared from persimmon dropped fruits residues / Taiwan Inst. Chem. E. 2016. Vol. 61. P. 299 – 305.
7. Ebrahimzadeh H., Tavassoli N., Amini M. M., et al. Determination of very low levels of gold and palladium in wastewater and soil samples by atomic absorption after preconcentration on modified mcm-48 and mcm-41 silica / Talanta. 2010. Vol. 81. N 4 – 5. P. 1183 – 1188.
8. Mladenova E., Dakova I., Karadjova I. Column solid phase extraction and determination of ultra-trace Au, Pd and Pt in

- environmental and geological samples / *Microchem. J.* 2012. Vol. 101. P. 59 – 64.
9. **Sharma R. K., Pandey A., Gulati S., et al.** An optimized procedure for preconcentration, determination and on-line recovery of palladium using highly selective diphenyldiketone-monothiosemicarbazone modified silica / *J. Hazard. Mater.* 2012. Vol. 209 – 210. N 1. P. 285 – 292.
 10. **Jamali M. R., Assadi Ya., Shemirani F., et al.** Application of thiophene-2-carbaldehyde-modified mesoporous silica as a new sorbent for separation and preconcentration of palladium prior to inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination / *Talanta*. 2007. Vol. 71. N 4. P. 1524 – 1529.
 11. **Neudachina L. K., Golub A. Ya., Gorbunova E. M., et al.** Sorbents based on modified polysiloxanes / *Inorg. Mater.* 2011. Vol. 47. N 4. P. 435 – 441.
 12. **Neudachina L. K., Golub A. Ya., Kholmogorova A. S.** Sorption extraction of palladium (II) with modified polysiloxane / *Russian J. Appl. Chem.* 2014. Vol. 87. N 7. P. 923 – 929.
 13. **Bai F., Ye G., Chen G., et al.** Highly selective recovery of palladium by a new silica-based adsorbent functionalized with macrocyclic ligand / *Sep. Purif. Technol.* 2013. Vol. 106. N 3. P. 38 – 46.
 14. **Sandell E. B., Onishi H.** Photometric Determination of Traces of Metals: General Aspects. — NY: John Wiley & Sons Limited, 1978. — 1085 p.
 15. **Chanda M., Rempel G. L.** Attaching chelating ligands to polybenzimidazole via epoxidation to obtain metal selective sorbents / *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1989. Vol. 27. P. 3237 – 3250.
 16. **Kravchenko O. V., Yatsimirskii K. B., Belyakova L. A., et al.** Complexing of Pd (II) and Pt (II) by dithiooxamide immobilized on SiO₂ / *Theor. Exp. Chem.* 1998. Vol. 34. N 6. P. 338 – 342.
 17. **Schilling T., Schramel P., Michalke B., Knapp G.** Separation of noble metal ions on silica with chemically bonded ligands / *Microchim. Acta.* 1994. Vol. 116. N 1. P. 83 – 90.
 18. **Guibal E., Von Offenbergh Sweeney N., Vincent T., et al.** Sulfur derivatives of chitosan for palladium sorption / *React. Funct. Polym.* 2002. Vol. 50. N 2. P. 149 – 163.
 19. **Puzyrev I. S., Kholmogorova A. S., Neudachina L. K., et al.** Synthesis of sorption materials based on dithiooxamide aminopropyl polysiloxane / *Russian J. Appl. Chem.* 2014. Vol. 87. N 6. P. 715 – 719.
 20. **Kholmogorova A. S., Neudachina L. K., Puzyrev I. S., et al.** Sorption recovery of transition metals with dithiooxamide-modified polysiloxane / *Russian J. Appl. Chem.* 2014. Vol. 87. N 10. P. 1450 – 1455.
 21. **Leshch I. Yu., Rubel' I. G.** Some data on the thermodynamics of compounds of platinum metals / *Tr. Inst. "Gipronikel"*. 1964. N 19. P. 26 – 49 [in Russian].
 22. **Onyango M. S., Kojima Y., Aoyi O.** Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9 / *J. Colloid Interface Sci.* 2004. Vol. 279. N 2. P. 341 – 350.
 23. **Tokaloğlu S., Oymak T., Kartala S.** Determination of palladium in various samples by atomic absorption spectrometry after preconcentration with dimethylglyoxime on silica gel / *Anal. Chim. Acta.* 2004. Vol. 511. N 2. P. 255 – 260.
 24. **Pu Q., Su Z., Hu Z., et al.** 2-Mercaptobenzothiazolebonded silica gel as selective adsorbent for preconcentration of gold, platinum and palladium prior to their simultaneous inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination / *J. Anal. At. Spectrom.* 1998. Vol. 13. N 4. P. 249 – 253.
 25. **Liu P., Pu Q. S., Sun Q. Y., Su Z. X.** Synthesis of rhodanine-bonded silica gel and its application in the preconcentration and separation of noble metals / *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000. Vol. 366. N 8. P. 816 – 820.
 26. **Mehrani K., Mehrani A., Amini M., et al.** Dipyriddyamine-modified nanoporous silicas as new sorbents for the separation and pre-concentration of palladium / *Microchim. Acta.* 2011. Vol. 173. N 1. P. 521 – 527.
 27. **Liu P., Pu Q., Su Z.** On-line preconcentration and separation of platinum using thiourea modified silica gel with microwave assisted desorption for FAAS determination / *Analyst.* 2000. Vol. 125. N 6. P. 1205 – 1209.
 28. **Liu P., Pu Q., Su Z.** Synthesis of silica gel immobilized thiourea and its application to the on-line preconcentration and separation of silver, gold and palladium / *Analyst.* 1999. Vol. 125. N 1. P. 147 – 150.
 29. Patent RU 2625205 C1. Sorption extraction of palladium with polysiloxane / Kholmogorova A. S., Neudachina L. K. N 2016110278, publ. 12.07.2017 [in Russian].