

ВЗАЄМОДІЯ ІОНІВ ПАЛАДІЮ (II) З ІММОБІЛІЗОВАНИМ НА КРЕМНЕЗЕМІ ДИТИЗОНОМ ТА ЦИНКДИТИЗОНОМ

Вивчено взаємодію паладію (II) з іммобілізованими на силікагелі дитизоном та цинкдитизонатом. Установлено оптимальні умови сорбції та запропоновано схему взаємодії паладію (II) з іммобілізованим цинкдитизонатом. Показано перспективність застосування модифікованих силікагелей для розробки методик сорбційно-спектроскопічного визначення мікрокілностей паладію (II).

В останні роки в Україні дедалі більшої актуальності набуває проблема переробки та вторинного використання платинових металів, зокрема паладію. Це зумовлює необхідність розробки високочутливих, вибіркових і водночас експресних та дешевих методів їх визначення у технологічних розчинах. Перспективними у цьому відношенні є сорбційно-спектроскопічні методи аналізу із застосуванням кремнеземів (КЗ), адсорбційно модифікованих хромофорними ре-

агентами, які поєднують стадії вибіркового концентрування іонів металів з їх безпосереднім детектуванням у фазі концентрату [1]. Відомо, що дитизон (H_2Dz) – один з найкращих екстракційно-фотометричних реагентів на $Pd(II)$ [2]. Раніше було вивчено сорбцію H_2Dz та його комплексу з цинком силікагелем (СГ) з розчинників різних типів та показано перспективність застосування сорбенту на основі іммобілізованого H_2Dz для визначення аргентуму (I) та меркурію (II) [3].

Нами не знайдено даних у літературі щодо застосування іммобілізованого H_2Dz для сорбційно-спектрскопічного визначення $Pd(II)$.

Метою цієї роботи було вивчення взаємодії твердофазного дитизону, іммобілізованого в різний спосіб на СГ, зі сполуками $Pd(II)$.

У роботі використовували Silica Gel-60 (Merck) (СГ) (рН водної суспензії 7,5, $S_{уд} = 490 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{пор} = 6 \text{ нм}$). H_2Dz «ч. д. а» (Merck) очищали від домішок перекристалізацією з хлороформу [2]. HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , $NaOH$ «ос. ч.» (Merck), хлороформ і гексан «х. ч.» (Merck). Дистильовану воду очищали згідно з рекомендаціями [4]. Хлороформний розчин цинкдитизоната ($Zn(HDz)_2$) $0,5 \text{ мкмоль}/\text{дм}^3$ отримували відповідно до [2]. Модифікацію СГ $Zn(HDz)_2$ та H_2Dz здійснювали, як описано [3]. Розчин паладію з концентрацією $0,2 \text{ мкмоль}/\text{дм}^3$ готували з $PdCl_2$ («Merck») розчиненням наважки солі у хлороводневій кислоті ($0,1 \text{ моль}/\text{дм}^3$). Концентрацію встановлювали гравіметричним методом з диметилгліоксимом [5]. Розчин паладію $0,2 \text{ моль}/\text{дм}^3$ по сульфатній кислоті готували так. До 4 см^3 розчину $0,2 \text{ мкмоль}/\text{дм}^3$ $Pd(II)$ додавали 1 см^3 $1 \text{ моль}/\text{дм}^3$ H_2SO_4 та кип'ятили на піщаній бані до видалення HCl . Після охолодження доводили розчин бідистильованою водою до об'єму 5 см^3 . Робочі розчини готували розведенням вихідних перед проведенням експерименту. Спектри поглинання розчинів та дифузного відбиття (СДВ) сорбентів реєстрували на СФ-26 й Spcord M-40 відповідно. Функцію Гуревича–Кубелки–Мунка розраховували за формулою $F(R) = (1 - R)^2/2R$ [6], де R – коефіцієнт дифузного відбиття сорбенту, вимірний відносно MgO .

Сорбцію $Pd(II)$ модифікованим СГ вивчали у статичних умовах. Для цього $5,0$ – $100,0 \text{ см}^3$ досліджуваного розчину певної концентрації перемішували магнітною мішалкою впродовж $0,5$ – $60,0 \text{ хв}$ з $0,01$ – $0,20 \text{ г}$ сорбенту. Силікагель відокремлювали центрифугуванням та декантацією й висушували на повітрі. Залишкову або рівноважну концентрацію $Pd(II)$ визначали екстракційно-спектрофотометричним методом з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом (ПАН) [7]. Величину сорбції (Γ , %), ємність сорбенту за визначуваною речовиною (a , моль/г) розраховували за формулами: $\Gamma, \% = (C - [C]) / C \times 100 \%$, $a = (C - [C]) V/m$, де C і $[C]$ – відповідно початкова та залишкова для (Γ , %) або рівноважна концентрації визначуваної речовини, моль/дм³; V – об'єм розчину, дм³; m – маса сорбенту, г.

Вивчено взаємодію $Pd(II)$ з H_2Dz -СГ та $Zn(HDz)_2$ -СГ залежно від кислотності розчину та природи протиіону, часу контакту фаз, маси модифікованого сорбенту та вихідної концентрації сорбату

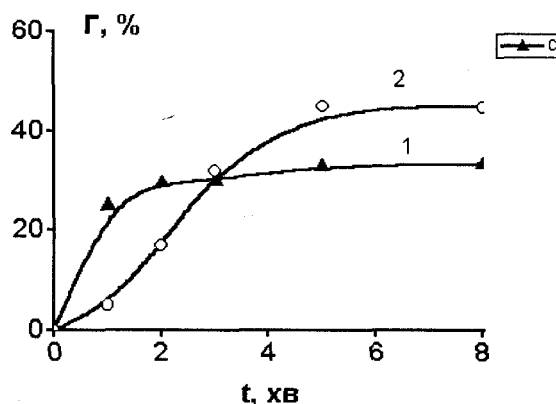


Рис. 1. Ступінь вилучення $5 \text{ мкмоль}/\text{дм}^3$ $Pd(II)$ H_2Dz -СГ (1) та $Zn(HDz)_2$ -СГ (2) залежно від часу контакту фаз, рН = 1, $C_{Cl} = 0,1 \text{ моль}/\text{дм}^3$, $V = 10,0 \text{ см}^3$, $m = 0,050 \text{ г}$, $a_{H_2Dz-СГ} = 13,5 \text{ мкмоль}/\text{г}$, $a_{Zn(HDz)_2} = 0,21 \text{ мкмоль}/\text{г}$, $T = 291,0 \pm 0,5 \text{ К}$

в розчині. Встановлено, що найкраще іони $Pd(II)$ сорбуються при рН 1. Дослідили сорбцію $Pd(II)$ H_2Dz -СГ та $Zn(HDz)_2$ -СГ з хлоридних розчинів. Із рис. 1 видно, що рівновага сорбції встановлюється впродовж 3 та 5 хв відповідно. Ступінь вилучення $Pd(II)$ з хлоридних розчинів невисокий (~30–40%). Це пов'язано з тим, що за оптимальних умов сорбції в розчині переважає $PdCl_4^{2-}$, а константи стійкості комплексів $Pd(II)$ з H_2Dz ($\lg \beta_1 = 11,39$ [8]) і $PdCl_4^{2-}$ ($\lg \beta = 12,3$ [9]) – близькі. Ймовірно, що сорбція паладію (II) за наявності кислот (HNO_3 та H_2SO_4), які не утворюють з цим металом стійких комплексів, буде ефективнішою. Тому в подальшому вивчали сорбцію $Pd(II)$ з сульфатних і нітратних розчинів.

Вилучення $Pd(II)$ H_2Dz -СГ та $Zn(HDz)_2$ -СГ з нітратних та сульфатних розчинів відповідно є кількісним. В обох випадках рівновага сорбції встановлюється впродовж 3 хв. Н- та L3-тип ізотерм сорбції (рис. 2) свідчить про хімічну вза-

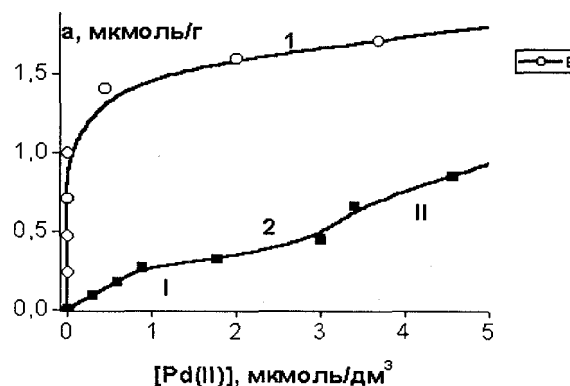


Рис. 2. Ізотерми сорбції $Pd(II)$ H_2Dz -СГ (1) та $Zn(HDz)_2$ -СГ (2), $V = 10,0 \text{ см}^3$, $C_{HNO_3} = 0,1 \text{ моль}/\text{дм}^3$ (1), $C_{H_2SO_4} = 0,1 \text{ моль}/\text{дм}^3$ (2), $a_{H_2Dz-СГ} = 42,5 \text{ мкмоль}/\text{г}$, $a_{Zn(HDz)_2} = 0,21 \text{ мкмоль}/\text{г}$, m , г: $0,050$ (1), $0,100$ (2), $T = 291,0 \pm 0,5 \text{ К}$

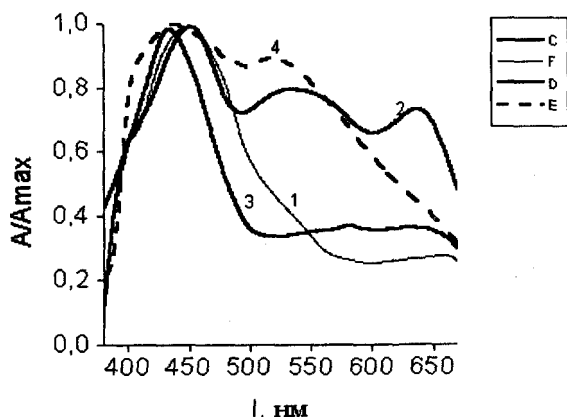


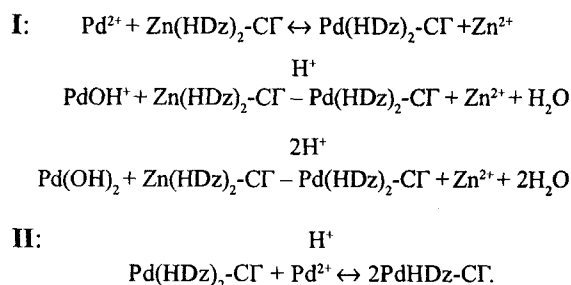
Рис. 3. Нормовані спектри поглинання хлороформних розчинів $\text{Pd}(\text{HDz})_2$ (1), PdHDz (2) та $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ -СГ, обробленого розчинами $\text{Pd}(\text{II})$ (3, 4), $C_{\text{Pd}(\text{II})}$, моль/дм³: $5 \cdot 10^{-6}$ (1, 3), $2 \cdot 10^{-5}$ (4), $1 \cdot 10^{-4}$ (2)

модію $\text{Pd}(\text{II})$ з іммобілізованим дитизоном [10]. Червоно-буре забарвлення H_2Dz -СГ, оброблених розчинами $\text{Pd}(\text{II})$, відповідне PdHDz [2], адсорбційні та спектроскопічні дослідження вказують на утворення на поверхні комплексу найпростішого складу.

Дві ділянки ізотерми сорбції $\text{Pd}(\text{II})$ $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ -СГ (рис. 2, крива 2) обумовлені, вірогідно, утворенням на поверхні комплексів різного складу при збільшенні концентрації металу в розчині. По-

рівняння спектрів поглинання (рис. 3) хлороформних розчинів $\text{Pd}(\text{HDz})_2$ й PdHDz та $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ -СГ, обробленого розчинами $\text{Pd}(\text{II})$ різної концентрації, підтверджує зроблене припущення. Розрахунок форм $\text{Pd}(\text{II})$ показав, що за оптимальних умов сорбції вміст Pd^{2+} , PdOH^+ , $\text{Pd}(\text{OH})_2$ однаковий (~33%).

Схему взаємодії $\text{Pd}(\text{II})$ з $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ -СГ можна описати рівняннями:



Аналітичний сигнал у спектрах дифузійного відбиття та поглинання сорбентів H_2Dz -СГ та $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ -СГ ($\lambda_{\text{max}} = 480$ та 530 нм) відповідно збільшується із збільшенням концентрації $\text{Pd}(\text{II})$ у розчині. Вилученню паладію не заважає наявність у розчині макрокількостей супутніх елементів. Це вказує на перспективність застосування H_2Dz -СГ та $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ -СГ для розробки методик сорбційно-спектроскопічного визначення мікрокількостей $\text{Pd}(\text{II})$ у розчині.

1. Запорожець О. А., Гавер О. М., Сухан В. В. // Успехи химии.- 1997.- Т. 66, № 7.- С. 702.
2. Иванчев Г. Дитизон и его применение.- М.: Изд-во иностр. лит.- 1961.- 450 с.
3. Zaporozhets O., Petruniack N., Sukhan V. // Talanta-1999.- V. 50.- P. 865.
4. Методы анализа чистых химических реактивов.- М.: Химия, 1984.
5. Коростылев Г. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ.- М.: Изд-во АН СССР.- 1962.- 312 с.

6. Рунов В. К., Тропина В. В. // Журн. аналит. химии.- 1996.- Т. 51, № 1.- С. 71.
7. Попова Т. В., Толмачев В. Л., Ансари Аль С. В., Щеглова Н. В. // Журн. аналит. химии.- 2001.- Т. 56, № 4.- С. 412.
8. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии.- М.: Химия, 1979.- С. 312.
9. Stability Constants of Metal-Ion Complexes / Ed. by D. D. Perrin. Part V.- P. 944.
10. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Парфита Г., Рочестера К.- М.: Мир.- 1986.- 488 с.

O. Zaporozhets, T. Keda, Yu. Potyomkina

INTERACTION OF PALLADIUM (II) IONS WITH IMMOBILIZED ON SILICA DITHIZONE AND ZINC DITHIZONATE

In this work studied the interaction of palladium (II) with immobilized on silica dithizone and zincdithizonate. Ascertained the optimal conditions of sorption and suggested the scheme of palladium (II) interaction with immobilized zincdithizonate. Revealed the availability of application of modified silica gels for development of sorption-spectroscopic determination of palladium (II) microquantities methods.