

УДК 543.42

## ПРОТОЧНОЕ СОРБЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ В РАСТВОРАХ

Л.В. Богачева, И.А. Ковалев, Г.И. Цизин, А.А. Формановский, Ю.А. Золотов

(кафедра аналитической химии)

**В динамических условиях изучена сорбция и десорбция ионных ассоциатов Pd(II) с N-содержащими реагентами на «обращенно-фазовых» сорбентах. Палладий наиболее эффективно извлекается в виде ионного ассоциата с 4-(*n*-октил)диэтилентриамином на сильносшитом полистироле. Найдены условия количественной сорбции и десорбции металла. Разработан проточный сорбционно-атомно-абсорбционный метод определения палладия в растворах сложного состава. Предел обнаружения палладия в растворе при использовании пламени пропан-бутан-воздух составил 5 мкг/л при времени концентрирования 60 с. Показана возможность определения палладия в сульфидных рудах и медных сплавах.**

Использование палладия в промышленности, а также изучение его распределения в геологических объектах с целью поиска месторождений платиновых металлов требует разработки экспрессных и высокочувствительных методов определения этого элемента. Одной из самых трудоемких и длительных операций при определении платиновых металлов является разложение образцов, однако использование повышенных температур и давлений, высокоагрессивных сред и физических полей различной природы позволяет ускорить эту стадию [1]. Палладий в растворах часто определяют спектроскопическими методами: спектрофотометрическим [2], атомно-абсорбционным с электротермической атомизацией (ЭТААС) [1, 3–9, 11], атомно-эмиссионным с индуктивно-связанной плазмой (АЭС–ИСП) [1, 9, 10, 12–15], а также масс-спектрометрическим [16, 17]. Широко используют кулонометрический метод [18]. Однако определение низких содержаний этого элемента ( $10^{-5}$ – $10^{-7}$  %) в природных и технологических объектах [1, 3, 4, 10, 14, 16, 17, 19] требует предварительного концентрирования. Разработаны экстракционные методы концентрирования палладия из растворов сложного состава [20–23]. Весьма перспективными экстрагентами оказались амины, причем показано, что диамины и триамины извлекают платиновые металлы существенно более эффективно, чем моноамины [23]. Сорбционные методы также получили широкое распространение; палладий и другие платиновые металлы концентрировали на неорганических сорбентах [24], синтетических ионообменниках [7, 16, 25], комплексообразующих сорбентах, в частности содержащих функциональные группировки алифатических и гетероциклических аминов [5, 7, 11–14, 17, 26, 27]. Однако при использовании N-содержащих сорбентов, обладающих необходимой избирательнос-

тью по отношению к платиновым металлам, как правило, не удается количественно десорбировать эти элементы [7, 11–13, 15]. Кроме того, из-за многообразия форм и кинетической инертности соединений платиновых металлов в растворах процедуры концентрирования обычно длительны и трудоемки [1, 3, 11–15, 17, 19].

В последние годы задачи концентрирования малых количеств элементов успешно решаются с помощью метода твердофазной экстракции (сорбции), основанного на распределении гидрофобных комплексов металлов между водной и неионогенной твердой фазами. В качестве твердой фазы использовали неполярные сорбенты на основе сшитого полистирола [6,9], а также силикагели с привитыми углеводородными группировками  $C_{16}$ – $C_{18}$  [10, 28]. Платиновые металлы извлекали в виде диалкилдитиокарбаматных [8,9], диалкилдитиофосфонатных комплексов [28], в виде ионных ассоциатов с четвертичными аммониевыми основаниями (ЧАО) [28]. Элементы количественно десорбировали полярными элюентами, что предполагает возможность автоматизированного сочетания стадий концентрирования и последующего определения. Однако серосодержащие реагенты и ЧАО недостаточно селективны, что ограничивает возможность применения предложенных методов для определения платиновых металлов в растворах сложного состава.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании сорбции и десорбции палладия на «обращенно-фазовых» сорбентах в виде ионных ассоциатов с N-содержащими алифатическими реагентами, содержащими гидрофобную часть, выборе сорбента и реагента, а также разработке автоматизированного проточного сорбционно-атомно-абсорбционного метода определения палладия в растворах сложного состава.

**Экспериментальная часть**

*Сорбенты.* Использовали Амберлит XAD-2 на основе полистирола и Амберлит XAD-8 на полиакрилатной основе (*Serva*, США), силикагель Диасорб-130 С16 (АО «БиоХимМак») с привитыми углеводородными группировками (плотность прививки 3.3 мкмоль/м<sup>2</sup>, содержание привитого углерода 14–15 %) и сильносшитый полистирол (ССПС), (ДИАПАК-П, АО “БиоХимМак”, степень шивки 100%). Основные характеристики сорбентов приведены в табл. 1.

*Растворы.* Концентрация Pd(II) в исходном растворе (1 М HCl) составляла 1 мг/мл. Точную концентрацию раствора устанавливали атомно-абсорбционным методом, в качестве образцов сравнения в этом случае использовали растворы стандартных образцов сплавов на медной основе. Рабочие растворы готовили разбавлением исходного 1 М HCl. Растворы N-содержащих реагентов - гексаметилендиамина, n-дециламина, 4-(n-октил)диэтилентриамина и 4-(n-додецил)диэтилентриамина готовили растворением навески в 1 М HCl. Для десорбции палладия использовали метанол, этанол, изопропанол, а также их смесь с концентрированной соляной кислотой. Растворы хлоридов Na, Ca, Ni, Cu готовили растворением навески соответствующей соли в дистиллированной воде, раствор хлорида железа – в 1 М HCl.

*Аппаратура.* Сорбцию и десорбцию палладия изучали, пропуская раствор через стеклянную цилиндрическую колонку с сорбентом объемом 0.2 мл с помощью перистальтического насоса (*Залимп*, Польша) со скоростью 0.6 мл/мин. Концентрацию палладия в растворах после сорбции и десорбции определяли атомно-абсорбционным методом (горючая смесь пропан-бутан-воздух) на спектрометре «Квант-АФА» (*Кортэк*,

Москва). При определении палладия проточным сорбционно-атомно-абсорбционным методом использовали автоматизированный комплекс оборудования (*Кортэк*, Москва), включающий атомно-абсорбционный спектрометр, проточно-инжекционный блок, интерфейсное устройство, IBM-совместимый компьютер с соответствующим программным обеспечением [29].

**Методика растворения образцов.** Навески 0.2 г образцов медных сплавов обрабатывали при нагревании последовательно 5 мл царской водки и несколько раз 5 мл концентрированной HCl до прекращения выделения бурых паров. Остаток после упаривания растворяли в 0.5 М HCl, переносили в мерную колбу и доводили до метки 0.5 М HCl. Навески 2–3 г образцов сульфидных руд прокаливали в течение 30 мин при температуре 550–600°, обрабатывали царской водкой (10–15 мл) и бромом (2 мл), упаривали до влажных солей, обрабатывали остаток несколькими порциями концентрированной HCl до прекращения выделения бурых паров, затем прибавляли 0.5 М HCl, переносили осадок на фильтр и промывали на фильтре 0.5 М HCl. Фильтрат и растворы после промывания осадка собирали в мерную колбу и доводили раствор до метки 0.5 М HCl.

**Результаты и их обсуждение**

В динамических условиях определяли степень извлечения палладия на сорбентах XAD-8, СГ16 и ССПС в виде ионных ассоциатов с гексаметилендиамином (I), n-дециламином (II), 4-(n-додецил)диэтилентриамином (III), 4-(n-октил)диэтилен-триамином (IV). Концентрация HCl в растворе составляла 1 М, концентрация (I),(II) и (IV) – 5·10<sup>-3</sup> М, (III) – 5·10<sup>-4</sup> М (большую концентрацию не позволяет создать низкая растворимость реагента). Установлено, что ионные ассоциаты палладия с (I) значимо не извлекаются ни на одном из сорбентов. Степень извлечения ионных ассоциатов с (II),(III) и (IV) на СГ16 и XAD-8 примерно одинакова и незначительна (10–20%), на ССПС – 40 и 80% для (III) и (IV) соответственно. Наиболее эффективно извлекаются ионные ассоциаты палладия с производными диэтилентриамина; в дальнейшем исследовали сорбцию и десорбцию палладия в виде соединений с (IV).

Зависимости степени извлечения палладия различными сорбентами от концентрации в растворе представлены на рис. 1. Наблюдается уменьшение степени извлечения палладия на всех сорбентах с увеличением концентрации соляной кислоты в растворе, что можно объяснить возрастающей конкуренцией между хлоридами и анионными хлоридными комплексами палладия при взаимодействии с протонированными атомами азота реагента. Наиболее эффективны при извлечении палладия сорбенты на основе полистирола – ССПС и

Т а б л и ц а 1

**Основные характеристики сорбентов**

Сорбент	Объем пор, %	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр пор, Å	Размер частиц, мкм
Амберлит XAD-2	42	330	90	100–200
Амберлит XAD-8	52	160	225	100–200
Диасорб С16	1.00–1.25	300	130	60–100
ССПС	1.0–1.1	800–1000	10; 1000	75–125

\* Соответствует суммарному удельному объему пор, см<sup>3</sup>/г.

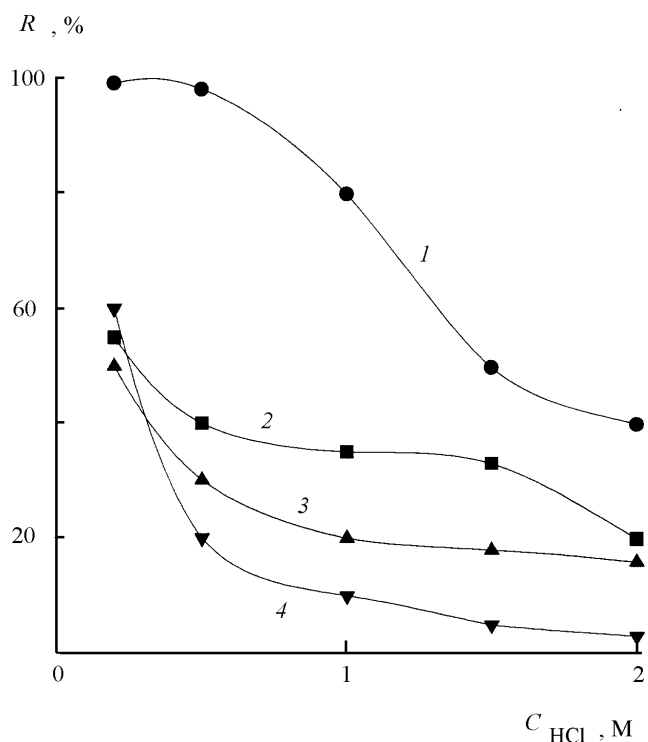


Рис. 1. Зависимости степени извлечения палладия от концентрации соляной кислоты в растворе на сорбентах: 1 – ССПС, 2 – XAD-2, 3 – XAD-8, 4 – СГ16  $v = 0.6$  мл/мин,  $C_{\text{реаг}} = 5 \cdot 10^{-3}$  М,  $C_{\text{Pd}} = 10^{-5}$  М,  $V = 10$  мл

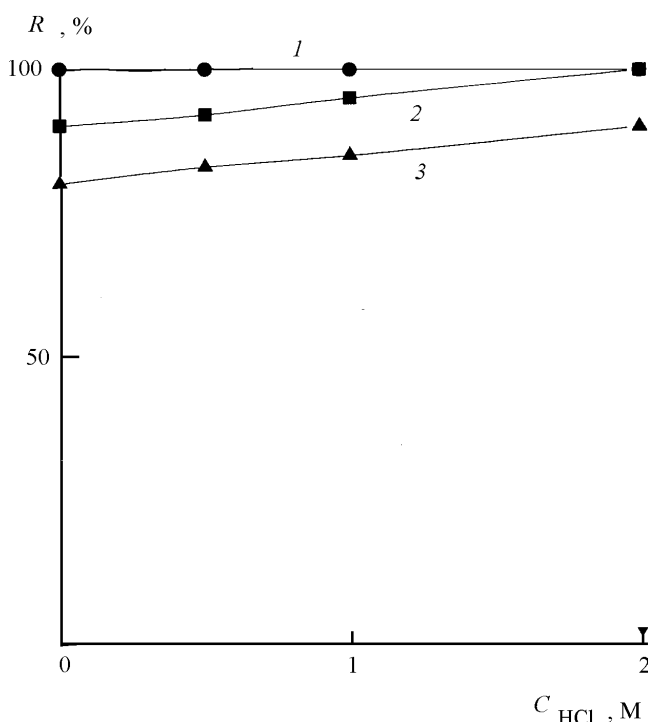


Рис. 2. Зависимости степени десорбции палладия от концентрации HCl в элюенте: 1 – метанол, 2 – этанол, 3 – изопропанол.  $V_{\text{эл}} = 5$  мл,  $v = 0.6$  мл/мин

XAD-2, причем из 0.2–0.5 М HCl на ССПС металл извлекается количественно. СГ16 при концентрации соляной кислоты 1 М извлекает лишь 10% от общего количества палладия, XAD-8 – 20–25%.

Данные по десорбции палладия с ССПС представлены на рис. 2. Наблюдается увеличение степени десорбции с увеличением полярности элюента – при переходе от изопропанола к метанолу и с увеличением концентрации HCl в спирте. Палладий количественно десорбируется метанолом и 0.5–2.0 М HCl в этаноле. По-видимому, при увеличении полярности элюента возрастает растворимость ионного ассоциата палладия в элюенте. Введение HCl в элюент, видимо, также препятствует превращению ионного ассоциата металла во внутрисферное соединение, которое десорбируется значительно труднее. Так, в случае незначительной десорбции металла этанолом палладий десорбировали многократной последовательной обработкой сорбента растворами HCl и этанола.

Проведенные исследования позволили найти условия количественной сорбции и десорбции палладия при использовании ССПС. Предложена схема распределения потоков для проточного сорбционно-атомно-абсорбционного определения палладия в растворах (рис. 3), реализованная на базе стандартного комплекса оборудования [29]. Движение потоков растворов с минимальным уровнем пульсации жидкости обеспечивается перистальтическим насосом. Перераспределение потоков растворов сообразно стадиям процесса осуществляется с помощью двух восьмиканальных двухходовых инъекционных кранов-дозаторов. Объемы вводимой пробы, промывочного и десорбирующего растворов строго дозированы и воспроизводимы, жидкостные линии инъекционных кранов герметичны. В микроколону с сорбентом последовательно поступают анализируемая проба, предварительно смешанная с реагентом (стадия концентрирования, рис. 3, а), промывочный раствор (раствор реагента в 0.5 М HCl). Одновременно с этим магистраль «инъекционный кран – распылитель» спектрометра заполняется элюентом – солянокислым этанолом (стадия промывки, рис. 3, б, стадия десорбции, рис. 3, в). Затем цикл повторяется. Жидкостные каналы линий промывочного и десорбирующего растворов замкнуты, что существенно уменьшает расход растворов. Для подавления размывания зоны концентрата сорбция и десорбция металла на микроколонке осуществляются в противоположных направлениях. Скорость прокачивания раствора через микроколону с сорбентом объемом 0.1 – 0.2 мл составляет 6 мл/мин. Каждая минута концентрирования обеспечивает увеличение аналитического сигнала и соответственно снижение предела обнаружения палладия в 10–20 раз по сравнению с прямым атомно-абсорбционным определением.

Таблица 2

**Влияние основных сопутствующих компонентов горных пород, руд и сплавов на проточное сорбционно-атомно-абсорбционное определение палладия**  
 ( $C_{\text{HCl}} = 0.5 \text{ M}$ ,  $C_{\text{реаг}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $V_{\text{сорб}} = 6 \text{ мл/мин}$ , введено  $200 \text{ мкг/л Pd}$ ;  $n = 4$ ;  $P = 0.95$ )

$C_{\text{Na}}$ , г/л	2.5	5.0	10.0	20.0	30.0	40.0
Найдено Pd, мкг/л	200±2	202±2	200±2	200±2	200±2	200±2
$C_{\text{Ca}}$ , г/л	0.5	1.0	2.0	4.0	10.0	20.0
Найдено Pd, мкг/л	200±2	194±2	198±2	199±3	196±4	181±4
$C_{\text{Cu}}$ , г/л	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	–
Найдено Pd, мкг/л	198±1	204±2	180±6	160±8	143±8	–
$C_{\text{Fe}}$ , г/л	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	–
Найдено Pd, мкг/л	200±2	201±2	200±2	196±3	174±4	–
$C_{\text{Ni}}$ , г/л	1.0	2.0	6.0	8.0	–	–
Найдено Pd, мкг/л*	200±2	200±2	200±2	200±2	200±2	200±2

\* Введено 50 мкг/л Pd.

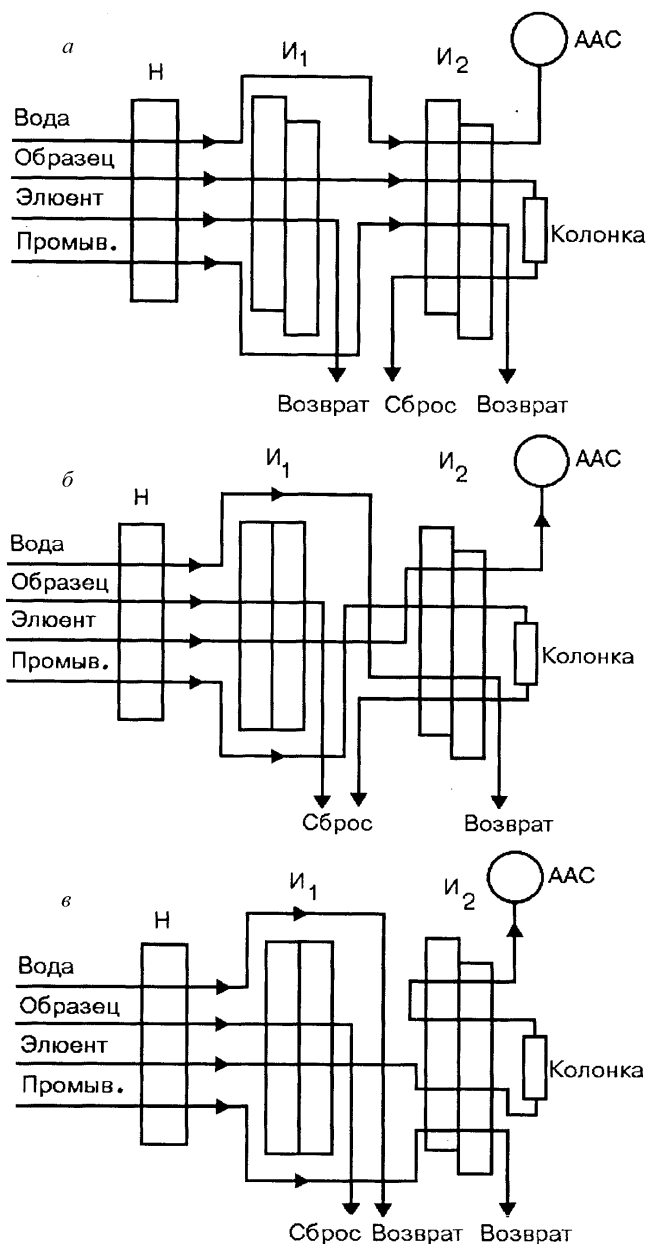


Рис. 3. Схема направления движения потоков, соответствующих стадиям проточного сорбционно-атомно-абсорбционного определения палладия в растворе: а – концентрирование; б – промывка; в – десорбция; Н – перистальтический насос, И<sub>1</sub> и И<sub>2</sub> – инъекционные краны

Зависимости аналитического сигнала при проточном сорбционно-атомно-абсорбционном определении палладия в растворе от концентрации реагента при различных концентрациях соляной кислоты в растворе приведены на рис. 4. Для концентрирования палладия выбрана концентрация реагента  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Несмотря на то что дальнейшее повышение концентрации реагента приводит к некоторому увеличению аналитического сигнала, расход реагента значительно увеличивается.

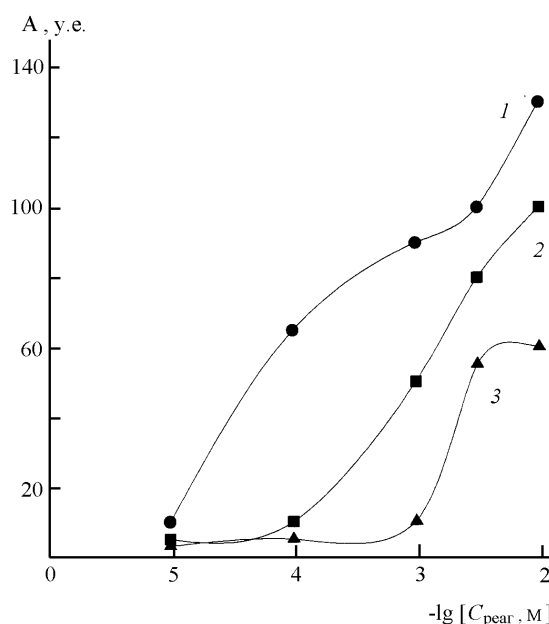


Рис. 4. Зависимости величины аналитических сигналов палладия при проточном сорбционно-атомно-абсорбционном определении палладия от концентрации реагента (HCl) в растворе, М: 1 – 0.5, 2 – 1.0, 3 – 2.0.  $v_{\text{сорб}} = 6 \text{ мл/мин}$ ,  $v_{\text{десорб}} = 6 \text{ мл/мин}$ ,  $C_{\text{Pd}} = 200 \text{ мкг/л}$

Исследовали влияние состава элюента на величину аналитического сигнала при проточном сорбционно-атомно-абсорбционном определении. Показано, что несмотря на количественную десорбцию металла, интегральная величина аналитического сигнала возрастает вдвое при переходе от этанола к метанолу, что вызвано, по-видимому, изменением температуры пламени и, следовательно, изменением количества свободных атомов металла в пламени [30]. Предел обнаружения палладия в растворе при использовании пламени пропан-бутан-воздух и этанола в качестве элюента составляет 5 мкг/л при времени концентрирования 60 с.

Результаты проточного сорбционно-атомно-абсорбционного определения палладия в растворах, содержащих сопутствующие компоненты руд и сплавов, представлены в табл. 2. Натрий, кальций, железо и никель при концентрации до 10 г/л и медь при концентрации до 2 г/л не влияют на определение палладия. Поскольку содержание Na, Ca, Fe, Ni и Cu в горных породах не превышает 40, 20, 50, 6 и 6% соответственно [19], что при переведении 2–3 г образца в 100 мл раствора составляет 8, 4, 10, 1.5 и 1.5 г/л, можно предположить возможность определения металла в этих объектах.

Правильность проточного сорбционно-атомно-абсорбционного определения палладия в образцах медных сплавов и сульфидных медно-никелевых руд доказана анализом стандартных образцов сплавов и руд. Относительное стандартное отклонение единичного определения металла в широком интервале концентраций не превышает 0.06. Результаты, представленные в табл. 3, подтверждают отсутствие систематической погрешности.

Таблица 3

Результаты проточного сорбционно-атомно-абсорбционного определения палладия в стандартных образцах ( $n = 4, P = 0.95$ )

Образец	Аттестовано, мкг/г	Найдено, мкг/г	$S_r$
Медный сплав	$(0.29 \pm 0.01) \cdot 10^3$	$(0.28 \pm 0.01) \cdot 10^3$	0.03
Медный сплав	$(0.10 \pm 0.01) \cdot 10^3$	$(0.10 \pm 0.01) \cdot 10^3$	0.06
Сульфидная медно-никелевая руда ВП-2	$6.6 \pm 0.5$	$6.3 \pm 0.4$	0.04
Сульфидная медно-никелевая руда Ж-3	$5.6 \pm 0.3$	$5.8 \pm 0.4$	0.04

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмин Н.М., Кубракова И.В., Пуховская В.М., Кудинова Т.Ф. // ЖАХ. 1994. **49**. С. 199.
2. Басова Е.М., Большова Т.А., Иванов В.М. // ЖАХ. 1996. **51**. С. 441.
3. Blain S., Appriou P., Handel H. // Anal. Chim. Acta. 1993. **272**. P. 91.
4. Kriotsotakis K., Tobschall H.J. // Fresenius. Z. Anal. Chem. 1985. **320**. P. 15.
5. Brajter K., Slonawska K. // J. Anal. At. Spectrom. 1987. **2**. P. 167.
6. Elci L. // Anal. Lett. 1993. **26**. P. 1025.
7. Di P., Davey D.E. // Talanta. 1995. **42**. P.685.
8. Townshend A., Habib K.A.J. // Microchem. J. 1992. **45**. P. 210.
9. Lee M.L., Toelg G., Beinrohr E., Tschöepel P. // Anal. Chim. Acta. 1993. **272**. P. 193.
10. Otruba V., Strnadova M., Skalnikova B. // Talanta. 1993. **40**. P. 221.
11. Su Z., Chang X., Xu K., Luo X., Zhan G. // Anal. Chim. Acta. 1992. **268**. P. 323.
12. Chang X.J., Zhan G.Y., Luo X.Y., Su Z.X. // Mikrochim. Acta. 1994. **112**. P. 245.
13. Chang X., Luo X., Zhan G., Su Z. // Talanta. 1992. **39**. P. 937.
14. Chang X., Su Z., Zhan G., Luo X., Gao W. // Analyst. 1994. **119**. P. 1445.
15. Su Z.-X., Pu Q.-S., Luo X.-Y., Chang X.-J., Zhan G.-Y., Ren F.-Z. // Talanta. 1995. **42**. P. 1127.
16. Mikai H., Ambe Y., Morita M. // J. Anal. At. Spectrom. 1990. **5**. P. 75.
17. Coedo A.G., Dorado M.T., Padilla I., Alguacil F. // Anal. Chim. Acta. 1997. **340**. P. 31.
18. Кабанова О.Л., Широкова В.И. // ЖАХ. 1995. **50**. С. 818.
19. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. М., 1969.
20. Машикина С.В., Гареев Р.Р., Улахович Н.А., Будников Г.К. // ЖАХ. 1993. **48**. С. 1484.
21. Baba Y., Fukumoto T. // Chem Lett. 1992. P. 727.
22. Wang Z.X., Li Y.M., Li Y.T., Guo Y.T., Van Loon J.C., Barefoot R.R. // Anal. Lett. 1994. **27**. P.957.
23. Tait B.K., Shillington D.P. // S. Afr. J. Chem. 1992. **45**. P. 17.
24. Журавлев А.А., Рыбнов В.В., Ганиев А.Г. // Узб. хим. журн. 1991. **10**. С. 11.
25. Strelow F.W.E., Victor A. // Anal. Chim. Acta. 1991. **248**. P. 535.
26. Мясоедова Г.В., Щербинина Н.И., Комозин П.Н., Милеева Л.В., Крылова И.Л., Колобов С.С., Беляева В.К., Маров И.Н. // ЖАХ. **50**. С. 610.
27. Щербинина Н.И., Мясоедова Г.В., Колобов С.С., Дружинина Т.В., Александровский А.С., Назарина Л.А. // ЖАХ. 1995. **50**. С. 795.
28. Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Рожкова Л.С., Спиваков Б.Я., Генкина Г.К., Мاستрюкова Т.А. // ЖАХ. 1996. **51**. С. 1038.
29. Кирко Е.В., Сорокина Н.М., Галдина Н.Н., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. // Заводская лаборатория. 1996. **12**. С. 26.
30. Петерс Д., Хайес Д., Хифтве Г. Химическое разделение и определение. Теория и практика аналитической химии. М., 1978. **2**. С. 698.

Поступила в редакцию 24.10.97