

УДК 544.723 – 546.9

А.К.Трохимчук, О.А.Циганович, Р.В.Горда, О.В.Легенчук, О.А.Беда

ЗАКОНОМІРНОСТІ СОРБЦІЇ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ НА ПОВЕРХНІ СИЛКАГЕЛЮ З ПРИЩЕПЛЕНИМИ ПРОПІЛТІОСЕЧОВИННИМИ ГРУПАМИ

Досліджено сорбційні властивості нового сорбенту на основі силкагелю з прищепленими пропілтіосечовинними групами по відношенню до йонів паладію(II), платини(IV) та золота(III) в розчинах. Встановлено, що сорбент ефективно вилучає мікрокількості благородних металів (БМ) у кислому середовищі та не поступається за сорбційними властивостями раніше дослідженим сірковмісним сорбентам, що дозволяє його застосування в розробці методик визначення БМ з попереднім концентруванням. Показано застосування пропілтіосечовинного сорбенту для сорбційно-фотометричного визначення платини та паладію в таких промислових об'єктах, як каталізатори.

ВСТУП. У широкому асортименті хімічно модифікованих кремнеземів (ХМК), які використовуються для концентрування, розділення та визначення мікрокількостей елементів, значне місце посіли кремнеземи з ковалентно зв'язаними з поверхнею сірковмісними групами. Серед них за своїми сорбційними та експлуатаційними властивостями слід відмітити ХМК з ковалентно зв'язаними з поверхнею меркаптопропілними групами та похідними тіосечовини [1–3].

Однак актуальним є створення сорбентів, які зберігають (або покращують) свої властивості по відношенню до об'єктів, що аналізуються, і в той же час відрізняються простотою та економістю процесу синтезу. Метою представленої роботи є дослідження особливостей сорбції нового сорбенту на основі силкагелю з прищепленими пропілтіосечовинними групами відносно йонів паладію(II), платини(IV) та золота(III) в розчинах та заважаючого впливу йонів супутніх перехідних металів на вилучення благородних металів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для одержання пропілтіосечовинного сорбенту (ТСС) використали γ -амінопропілсилкагель (γ -АПС, силкагель Silica 60, $S_{\text{пит}}=260 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{пор}}=12 \text{ нм}$), що синтезований у водному середовищі згідно з роботою [4]. Процес синтезу проводили наступним чином. В 100 г γ -АПС ($C_L=0.5 \text{ ммоль/г}$) додавали 500 см^3 октилового спирту, в якому попередньо розчиняли 0.1 моль тіоціанату амонію і нагрівали при перемішуванні до $160 \text{ }^\circ\text{C}$ протя-

гом 1 год. Одержаний пропілтіосечовинний сорбент відмивали в апараті Сокслета спочатку етиловим спиртом, а потім водою та висушували у вакуумі. Аналіз результатів ІЧ-спектрів сорбенту, одержаних за допомогою Spectrum BX, FT-IR System, PerkinElmer, показав наявність у ньому смуг поглинання валентних коливань зв'язку C=S в області $1200\text{—}1050 \text{ см}^{-1}$ та деформаційних коливань зв'язку N-H в області $1520\text{—}1620 \text{ см}^{-1}$, що підтверджує хімічний характер взаємодії $\text{NH}_4\text{-SCN}$ з поверхнею активованого кремнезему [5].

Поверхню ТСС досліджували методом програмованої термодесорбції (ТД) з мас-спектрометричним аналізом десорбованих частинок. Термодесорбційні дослідження проводили при лінійному нагріванні зразка зі швидкістю 14 К/хв у вакуумованій до 10^{-4} Па кварцевій ампулі, з'єднаній з однополярним квадрупольним мас-спектрометром (MX7304A, Селмі, м. Суми, Україна). Під час нагрівання знімались мас-спектри електронного удару газової фази над зразком в інтервалі m/z $10\text{—}200$. Згідно з одержаними результатами, відщеплення тіосечовини відбувається в температурному інтервалі $200\text{—}300 \text{ }^\circ\text{C}$ (з одночасним виділенням малої кількості пропену), а виділення пропену C_3H_6 — в інтервалі температур від 300 до $700 \text{ }^\circ\text{C}$ з максимумом швидкості виділення близько $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Таким чином, прищеплені до поверхні пропілтіосечовинні групи зазнають постадійного розкладу, але є термічно стійкими до $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Концентрацію прищеплених груп (C_L) вста-

новлювали ваговим аналізом на вміст сірки та аргентометричним титруванням рівноважних розчинів срібла(I) [6]. Результати обох методів корелюють між собою, C_L складає 0.14 ± 0.02 ммоль/г сорбенту.

Вихідні розчини благородних металів з концентрацією 1 мг/см^3 готували розчиненням точної наважки PdCl_2 у розчині 2 М HCl , металічних наважок платини та золота в суміші концентрованих кислот кваліфікації х.ч. $\text{HCl} : \text{HNO}_3$ (3:1) при нагріванні, з наступним переведенням у форму $\text{H[AuCl}_4]$ та $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ [7]. Вихідні розчини міді(II) одержували розчиненням точної наважки CuSO_4 (х.ч.) у $2 \text{ М H}_2\text{SO}_4$. Розчини Pb(II) , Cd(II) , Zn(II) , Mn(II) , Ni(II) , Co(II) необхідної концентрації готували розведенням стандартних розчинів з концентрацією 1 мг/см^3 в 1 М HNO_3 , виготовлених Одеським національним університетом ім. І.І.Мечнікова. Робочі розчини отримували розведенням стандартних дистильованою водою.

Сорбцію металів на пропілтіосечовинному сорбенті досліджували з модельних розчинів у статичному та динамічному режимах. У першому випадку процес сорбції проводили наступним чином. У контактні колби вносили наважку сорбента і добавляли розчини з відомою концентрацією металу та встановленим рН. Фази при перемішуванні контактували протягом деякого часу, після чого їх розділяли. При дослідженні сорбції металів у динамічному режимі використовували скляні колонки із закріпленими на них насадками для автоматичних піпеток об'ємом 1 см^3 , в які засипали 0.100 г сорбенту. Крізь колонки пропускали розчин досліджуваного металу зі швидкістю $1\text{--}2 \text{ см}^3/\text{хв}$.

Вміст металів у рівноважних розчинах визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі Сатурн-3-П1 з використанням повітряно-ацетиленової суміші та атомно-емісійним методом з індуктивно зв'язаною плазмою на спектрометрі ICAP 6500 DUO. Спектри дифузного відбиття (СДВ) в ультрафіолетовій та видимій областях реєстрували на спектрофотометрі Perkin-Elmer Lambda Bio 35 з інтегруючою сферою Labsphere RSA-PR-20. Дані коефіцієнтів відбиття переводили в функцію Гуревича-Кубелкі-Мунка $F(R) = (1-R)^2/2R$.

Кількісне вилучення йонів золота(III), паладію(II) та платини(IV) на поверхні пропілтіосе-

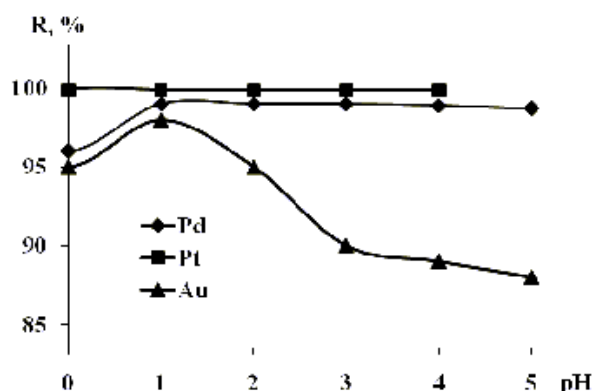


Рис. 1. Залежність сорбції золота(III), паладію(II) та платини(IV) на пропілтіосечовинному сорбенті від рН середовища. $m_{\text{TCC}}=0.1 \text{ г}$, $V=25 \text{ см}^3$, $C_M=5 \text{ мкг/см}^3$.

човинного сорбенту відбувається з розчинів при 1 М HCl – рН 5 (рис. 1). Вилучення благородних металів у кислому середовищі вказує на утворення стійких комплексів з прищепленими тіосечовинними лігандами.

На рис. 2, а, представлено ізоТЕРМИ сорбції паладію(II) (1) та золота(III) (2) на поверхні ТСС. Крива 1 належить до L-виду з насиченням при 0.1 ммоль/г , що вказує на мольне співвідношення $\text{Pd} : \text{Thio} = 1:1$ при максимальному заповненні поверхні паладієм. Як видно з кривої 2, сорбційна ємність ТСС за золотом складає 0.02 ммоль/г . Форма кривої та незначний вміст золота в твердій фазі порівняно з C_L вказують на окиснення частини тіосечовинних груп з утворенням дисульфиду, подібно до сорбційних процесів на інших сірковмісних кремнеземах [8]. Зі збільшенням вмісту золота в розчинах спостерігається стрімке збільшення сорбційної ємності сорбенту, що можна пояснити сорбцією металу в різних ступенях окиснення як на тіосечовинних, так і на утворених дисульфідних групах. Окисно-відновні процеси між лігандами, ковалентно закріплені на поверхні силікагелю, та металом відбуваються і під час сорбції платини(IV) на ТСС (рис. 2, б) і проходять вже в складі комплексної сполуки (схема 1), на що вказує швидкий перебіг процесу сорбції — час встановлення сорбційної рівноваги для платини не перевищує 5 хв.

Для підтвердження знаходження золота (I) та платини (II) на поверхні ТСС були зняті СДВ адсорбатів цих металів, оброблених водно-спиртовим розчином тіокетону Міхлера (ТКМ). Взаємодія цього реагенту з йонами Au(I) та Pt(II)

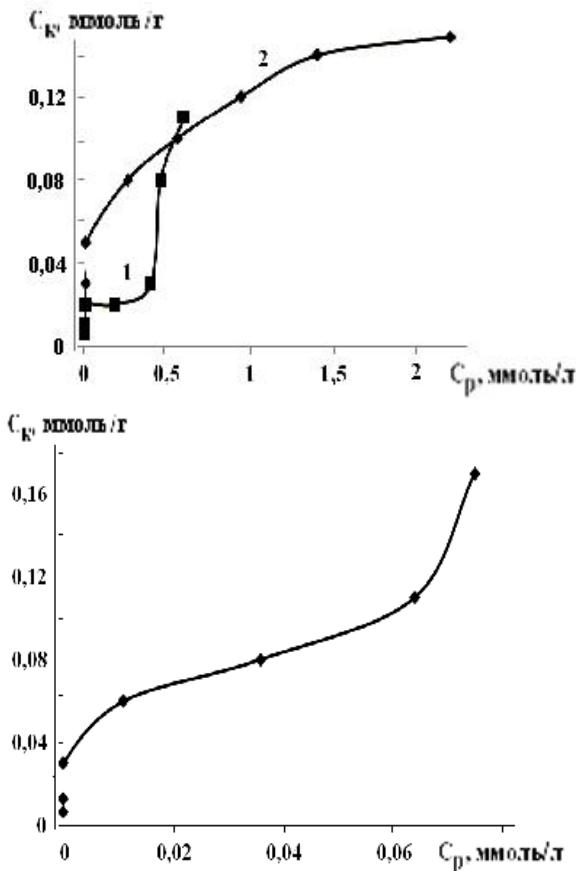


Рис. 2. Ізотерми сорбції золота(III) (1) та паладію(II) (2) (а), платини(IV) (б). $m_{TCC}=0.1$ г, $V=25$ см³, 0.1 М НСІ.

у розчинах приводить до утворення забарвлених у червоний колір комплексів типів $[M(TKM)_n(Solv)_{3-n}]^+$ та $[M(TKM)_n(Solv)_{6-n}]^{2+}$ [9]. При обробці адсорбатів цих металів розчином ТКМ поверхня набуває червоного забарвлення з максимумами в СДВ при 520 (530 для золота) нм, які відповідають максимумам у спектрах поглинання комплексів у розчинах (рис. 3). У СДВ відсутній максимум при 610 нм, який відповідає окисненій формі ТКМ, таким чином, перебігу окисно-відновних реакцій між металами та тіокетоном на поверхні не відбувається, оскільки метали відновлюються функціональними групами сорбенту.

Адсорбати паладію(II) на ТСС забарвлені в жовтий колір, характерний для тіосечовинних комплексів у розчинах, який при збільшенні вмісту металу на поверхні змінюється до коричневого, що пояснюється утворенням декількох типів

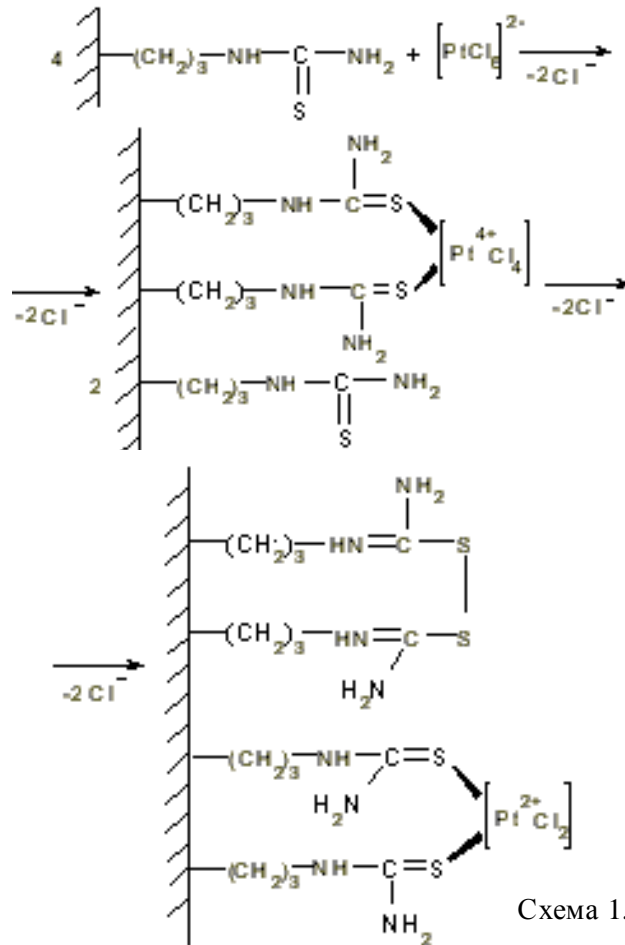


Схема 1.

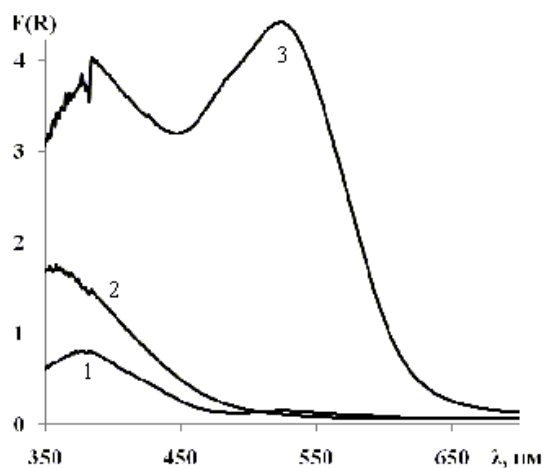


Рис. 3. Спектри дифузного відбиття адсорбатів платини(IV) на пропілтіосечовинному сорбенті до (2) та після (3) обробки тіокетоном Міхлера: 1 — ТКМ; 2 — $m_{Pt}=0.5$ мг/0.1 г ТСС; 3 — $m_{Pt}=0.5$ мг/0.1 г ТСС + ТКМ. $V = 25$ см³, 0.1 М НСІ.

комплексів. У спектрах дифузного відбиття спостерігається пік при $\lambda_{\text{max}}=400$ нм (рис. 4), який при збільшенні вмісту металу у фазі сорбенту батохромно зсувається на 20 нм. Для концентрацій паладію вище 0.5 мг/0.1 г ТСС існує плече в області 500 нм. З наведених даних СДВ мо-

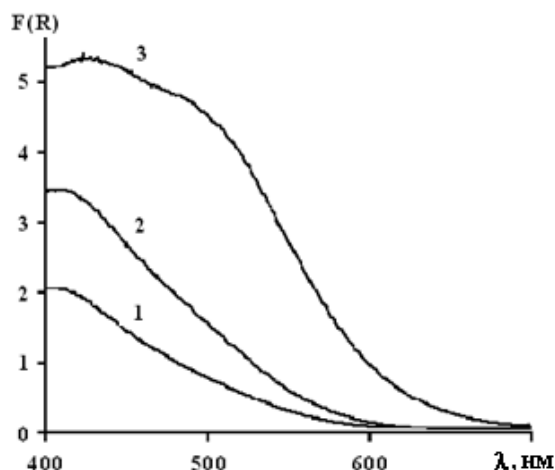


Рис. 4. Спектри дифузного відбиття адсорбатів паладію(II) на пористіосечовинному сорбенті: 1 — 0.25 мг/0.1 г ТСС; 2 — 0.5 мг; 3 — 2.5 мг. $V=25 \text{ см}^3$, 0.1 М НСІ.

жна говорити про координацію лігандів у тіосечовинних комплексах паладію через атом сірки (аналогічно розчинам), а смуги в спектрах можуть бути віднесені до *d-d*-переходів металу для площинного чотирьохкоординованого комплексу [10]. При великих кількостях паладію в розчині утворюються комплекси на поверхні зі співвідношенням Pd : L=1:1, а при $C_L > C_{\text{Pd(II)}}$ (область Генрі) у процесі сорбції на поверхні утворюються комплекси зі співвідношенням Pd : L = 1:2 (схема 2), що супроводжується кількісною сорбцією металу з розчину.

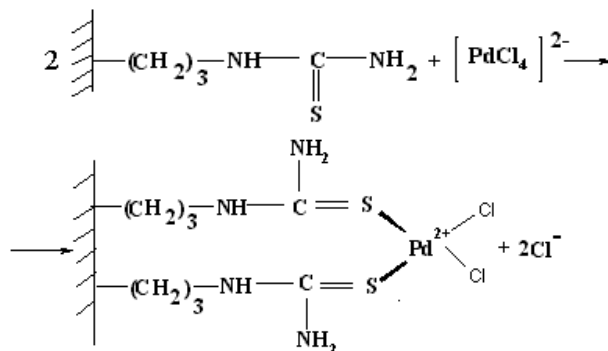


Схема 2.

Оптимальна сорбція йонів міді(II), свинцю (II), кадмію(II), цинку(II), кобальту(II), нікелю (II), мангану(II) та алюмінію(III) відбувається з розчинів при рН 6—8, що обумовлює їх ефективне відділення від благородних металів.

Заважаючий вплив йонів перехідних металів на сорбційне концентрування благородних металів на ТСС досліджували на прикладі паладію рентгено-флуоресцентним методом. До зразків сорбенту масою 0.1 г додавали розчини об'ємом 25 см^3 з вмістом паладію 10 мкг/см^3 без (1) та при надлишку (2) йонів перехідних металів у кислому середовищі, перемішували протягом 30 хв, після чого розділяли фази. Інтенсивності аналітичних ліній паладію, зафіксовані на рентгено-флуоресцентному спектрометрі ElvaX, для обох одержаних адсорбатів не відрізняються ($1 - I_{\text{Pd}}^T = 11585$, $2 - I_{\text{Pd}}^T = 11612$), що вказує на відсутність впливу надлишків перехідних металів на сорбційне вилучення та визначення паладію з використанням ТСС. За результатами атомно-абсорбційного визначення паладію в рівноважних розчинах 1 та 2 встановлено, що паладій в обох випадках сорбується кількісно і ступінь його вилучення на ТСС складає 98 %.

На основі наведених вище досліджень було проведено сорбційно-фотометричне визначення платини та паладію в каталізаторах (основа — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pt — 0.2–0.8 %, Pd — 0.1–2 %). Для цього перетерту точну наважку каталізатору обробляли 20 см^3 суміші 3:1 концентрованих кислот НСІ : HNO_3 і розчиняли при нагріванні. Після розчинення розчин упарювали до $2\text{--}3 \text{ см}^3$, додавали 10 см^3 концентрованої НСІ і знову упарювали (до сухого залишку), після чого розчиняли в $50 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$. Осад відфільтровували, розчин кількісно переносили у колбу на 100 см^3 та доводили до мітки водою [11]. Аліквотну частину поміщали в колбу на 25 см^3 , доводили до мітки 0.1 М НСІ і контактували з 0.1 г ТСС протягом 10 хв. Зразки з сорбованою платиною додатково обробляли $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ розчином *n*-сульфодитизону з метою утворення забарвлених адсорбатів та відмивали від надлишку барвника. Адсорбати металів висушували і знімали спектри дифузного відбиття. Вміст платини та паладію знаходили за градувальними графіками залежностей функції Гуревича–Кубелкі–Мунка від концентрації металу при λ 545 та 420 нм відповідно. Результати визначення наведено в таблиці.

Результати визначення платини та паладію (%) в зразках алюмоплатинового та алюмопаладієвого каталізаторів ($n=3$, $P=0.95$)

Метал	Методи		
	А	Б	В
Pt	0.35 ± 0.07	0.34 ± 0.07	0.35 ± 0.08
Pd	0.22 ± 0.04	0.21 ± 0.02	0.21 ± 0.03

* А — Сорбційно-фотометричний метод з використанням СДВ; Б — сорбційно-рентгенофлуоресцентний метод; В — пряме фотометричне визначення Pt з SnCl_2 (Pd — з Thio).

Отже, силікагель, хімічно модифікований пропілтіосечовинними групами, є новим ефективним та доступним сорбентом для розділення, концентрування та визначення благородних та перехідних металів.

РЕЗЮМЕ. Исследованы сорбционные свойства нового сорбента на основе силикагеля с привитыми пропильтиосечовинными группами по отношению к ионам палладия(II), платины(IV) и золота(III) в растворах. Установлено, что сорбент эффективно извлекает микроколичества благородных металлов (БМ) в кислой среде и не уступает по сорбционным свойствам ранее исследованным серосодержащим сорбентам, что позволяет его использование в разработке методик определения БМ с предварительным концентрированием. Показано использование пропильтиосечовинного сорбента для сорбционно-фотометрического определения платины и палладия в таких промышленных объектах, как катализаторы.

Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д.Овчаренка
НАН України, Київ
Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

SUMMARY. Sorption properties of the new sorbent based on the silica gel with grafted propylthiourea groups in the relation to the palladium(II), platinum(IV), gold(III) and copper(II) ions in the solution have been researched. It was established, that sorbent effectively extracts microquantities on the noble metals (NM) in acid medium and does not concede per the sorption properties, that allows its application in the development of the NM determination procedures with their previous concentrating. It was shown the application of propylthiourea sorbent for the sorption-photometric determination of platinum and palladium in such industrial objects as catalyts.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К. // Журн. аналит. химии. -2003. -58, № 2. -С. 146—150.
2. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Метелица С.И. и др. // Там же. -2009. -60, № 4. -С. 360—364.
3. Гудима Н.В., Трохимчук А.К., Лосев В.М. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 2. -С. 114—118.
4. Ворошилова О.И., Киселев А.В., Никитин Ю.С. // Коллоидн. журн. -1980. -52, № 2. -С. 223—229.
5. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. -М.: Мир, 1971.
6. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. Изд. 3-е. -М.: Высш. шк., 1968.
7. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. -М.: Наука, 1972.
8. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В. и др. // Журн. аналит. химии. -2003. -58, № 7. -С. 614—616.
9. Пилипенко А.Т., Рябушко О.П., Мацibuра Г.С. // Завод. лаборатория. -1982. -48, № 5. -С. 7—11.
10. Казанова Н.Н., Петрухин О.М., Антипова-Каратаева И.И., Малофеева Г.И. // Координац. химия. -1982. -8, № 11. -С. 1510—1516.
11. Лосев В.Н., Барцев В.Н., Кравцов И.А., Трофимчук А.К. // Журн. аналит. химии. -2001. -56, № 5. -С. 491—495.

Надійшла 27.04.2012