

УДК. 543.422:546.98

**ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ НА  
ХЕЛАТООБРАЗУЮЩЕМ СОРБЕНТЕ С ПОСЛЕДУЮЩИМ  
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ ОПРЕДЕЛЕНИЕМ****Р.А.АЛИЕВА, У.М.АБИЛОВА, С.З.ГАМИДОВ, Ф.М.ЧЫРАГОВ***Бакинский Государственный Университет**u.abilova@mail.ru*

*Синтезирован сополимер малеиновый ангидрид-стирол, модифицированный в присутствии тиосемикарбазида и формальдегида, и получен новый полимерный сорбент с пространственной структурой. Полученный сорбент идентифицирован методом ИК-спектроскопии. Изучена полная статическая сорбционная емкость ( $ПССЕ_K^+ = 4,8$  ммоль/г) и потенциометрическим методом определены константы ионизации ионногенных групп в звене сорбента. Исследована сорбция и десорбция полученного сорбента с ионом палладия(II) и определены оптимальные условия концентрирования. Так как  $pH_{opt.} = 4$ , ионная сила  $\mu = 1$  мол/л, полного сорбционного равновесия 60 мин., оптимальный элюент 5 мл 0,5 М HCl.*

**Ключевые слова:** сорбционная емкость, концентрирование, фотометрия, палладий(II).

При определении малых количеств благородных металлов в различных объектах, часто возникает необходимость концентрирования. Обычно концентрирование требует определения благородных металлов в присутствии значительных количеств Co, Ni, Fe, Ca, Mg, Al и других элементов. Среди методов концентрирования наиболее эффективным является сорбционной, позволяющий сконцентрировать выделяемый элемент из больших объемов раствора на относительно небольшой массе сорбента. Для аналитической практики перспективны полимерные хелатообразующие сорбенты (ПХС). Сорбционные свойства полимерных хелатообразующих сорбентов по отношению к благородным металлам определяются S- и N- содержащими функциональными группами [1-3].

Селективные свойства хелатных сорбентов, обусловленные наличием в них комплексообразующих групп в значительной степени зависят от условий эксперимента: pH, солевого фона, присутствия маскирующих реагентов. Ранее было показано, что хелатный сорбент – сополимер малеинового ангидрид-стирола, модифицированный в присут-

ствии разнолигандных аминов и формальдегида, эффективно сорбирует в кислых и щелочных средах ионы Cu(II), Fe(III), Cd(II), U(VI), Zn(II) и некоторые другие элементы. Поверхностное расположение функциональных групп обеспечивает высокие скорости установления сорбционного равновесия и легкость элюирования сорбированного элемента [4].

Цель настоящей работы - разработка сорбционно-фотометрических методики определения палладия с использованием нового хелатообразующего сорбента. В настоящей работе синтезирован сополимер малеинового ангидрида-стирола [5], модифицированный в присутствии тиосемикарбазида и формальдегида, и получен новый полимерный сорбент с пространственной структурой. Полученный сорбент идентифицирован методом ИК-спектроскопии. ИК-спектр сорбента подтверждает предположенную структуру [6-7]. Потенциометрическим методом определены константы ионизации ионогенных групп в звене сорбента. Исследована сорбция и десорбция полученного сорбента с ионом Pd(II) и определены оптимальные условия концентрирования.

### **Экспериментальная часть**

1000 мг/л стандартного раствора палладия(II) готовили растворением точной навески PdCl<sub>2</sub> квалификации х.ч. в 2М HCl, а рабочие растворы нужной концентрации разбавлением основного раствора дистиллированной водой. Для поддержания постоянной ионной силы растворов использовали соли KCl введением рассчитанного количества. Использованный для потенциометрического титрования раствор едкого калия был изготовлен из растворением KOH (х.ч) в бидистиллированной воде, концентрацию раствора устанавливали титрованием стандартным раствором HCl. Для создания необходимых значений pH использовали фиксанал HCl (pH 1-2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 3-11). Величину pH растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре Lambda 40 (Perkin Elmer) в кювете, с толщиной слоя 1 см.

### **Результаты и их обсуждение**

Известно, что сорбционные свойства сорбента зависят от константы диссоциации ионогенных групп, имеющиеся в их составе. Для изучения кислотно-основного свойства полученного сорбента по известной методике изучена полная статическая сорбционная емкость. После изучения полной статической сорбционной емкости ( $ПССЕ_K^+ = 4,8$  ммоль/г) на основании результатов и проверено потенциометрическим титрованием [8]. На основании результатов для построения потенциометрической кривой, характеризующейся двумя точками перегиба, рассчитаны степени нейтрализации ( $\alpha$ ) отдельных кислотных групп и величины

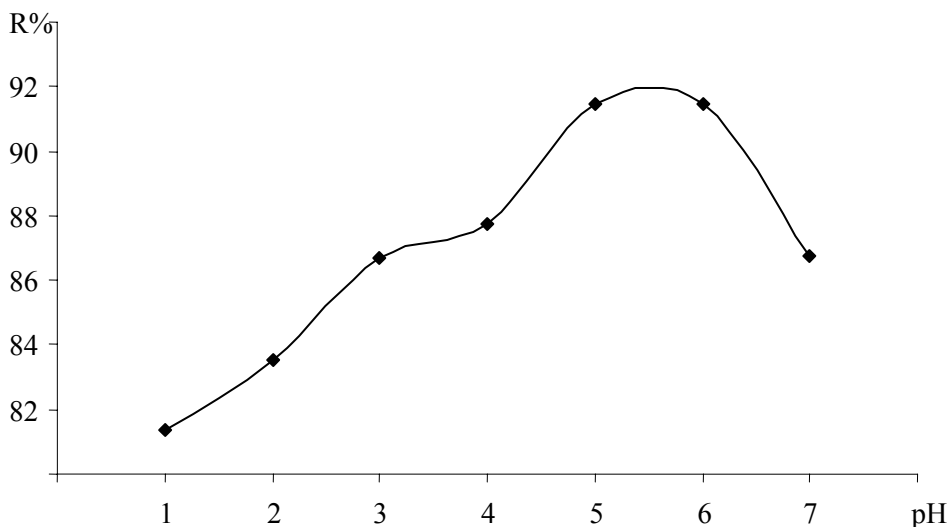
$\lg\alpha/1-\alpha$ , как функции рН. Из полученных данных, с использованием модифицированного уравнения Гандерсона – Гассельбаха

$$pK_{\alpha} = pH - \lg\alpha/1-\alpha$$

рассчитаны константы диссоциации щелочных групп  $NH_2^+$  и отщепление протонов от нереагирующих карбоксильных групп [9].

**Влияние рН на процесс сорбции.** Изучено влияние рН на предварительное концентрирование ионов Pd(II) в статических условиях на хелатообразующих сорбентах в диапазоне рН 1-8. Влияние рН приведено на рис.1.

Как видно из рисунка, количественное извлечение ионов металлов достигается в интервале рН 4-6.



**Рис.1.** Влияние рН на степень извлечения (R, %) ионов Pd(II) (концентрация Pd(II) 200 мг/л, объем раствора 20 мл,  $m_{\text{сорб.}}=100$  мг)

При малых значениях (рН 1-4) жидкой фазы низкая степень извлечения может быть связана с протонизацией функциональных групп, находящихся в фазе сорбента и малой степенью набухаемости полимера. При таких значениях рН ионы Pd(II) находятся в виде  $[Pd(H_2O)_{4-n}(OH)_n]^{2-n}$  [10-11]. При увеличении рН жидкой фазы (рН 5-6) степень набухаемости таких полимерных сорбентов увеличивается. В водных растворах (рН>4) ионы палладия могут присутствовать в виде  $Pd(OH)_2$  [10-11]. Для сорбционного выделения палладия рационально использовать кислую и слабокислую область, так как при рН>4 на данном сорбенте можно сорбировать цветные металлы, но ионы Pd(II) гидролизуют с образованием малорастворимых гидролизированных форм. При сорбции, на поверхности сорбента образуется оранжево-коричневая окраска, характерная тиогруппным комплексам палладия в растворе.

**Влияние элюента.** Для выбора подходящего элюента испытывали различные кислоты-  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ . Наибольшее влияние на степень десорбции палладия оказывает  $\text{HCl}$ . Для выбора подходящего элюента испытывали различные концентрации 0,2-1,5 М  $\text{HCl}$  (табл.1).

В дальнейших экспериментах в качестве элюента использовали 5 мл 0,5 М  $\text{HCl}$ . После регенерации адсорбент не теряет свои сорбционные свойства и может быть вновь использован.

Таблица 1

**Влияние концентрации и объема элюента на степень извлечения (R, %) определяемых ионов Pd(II) (n=3)**

Концентрация и объем HCl		Pd(II) R%
0,2М	10мл	90
	5мл	86
0,5М	10мл	98
	5мл	99
1,0М	10мл	96
	5мл	100
2,0М	10мл	96
	5мл	96

**Зависимость сорбционного процесса от времени.** Была изучена зависимость сорбционного процесса от времени и найдено, что для полного сорбционного равновесия нужен один час времени. При взаимодействии сорбента с жидкой фазой более одного часа, степень адсорбции иона  $\text{Pd(II)}$  уменьшается. Увеличение процесса набухания сорбентов, набравшихся за счет явление диффузии ионы  $\text{Pd(II)}$ -я могут быть выведены из этой фазы.

Таблица 2

**Зависимость сорбционного процесса от времени**  
 (\*  $m_{\text{сорб.}}=50\text{мг}$ ;  $V_{\text{жид. фаза.}}=20\text{мл}$ ;  $\text{pH}_{\text{онт}}=4$ ;  $\mu=1\text{М}$ )

t, минута	5	10	30	60	90	120	150
**CE, мг/г	57	69	84	88	79	79	88

\*-масса сорбента; \*\*-сорбционная емкость

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972, 290 с.
2. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Под ред. Золотова Ю.А., Варшал Г.М., Иванова В.М. М.: УРСС, 2003, 592 с
3. Лихойдова И.И., Варшал Г.М. В сб. Новые методы выделения и определения цветных и благородных металлов. М.: Наука, 1974, 32 с.
4. Алиева Р.А., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. Изучение сорбции иона  $\text{Zn(II)}$  с химически модифицированным синтетическим сорбентом // Журн. химические проблемы. 2007, № 2, с. 28.
5. Экберов О.Н., Экберов Е.О. Практикум по высокомолекулярной химии. Баку, 2002, 231с.

6. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, 214 с.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Иностран. лит., 1963, 590 с.
8. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов / Отв. ред. Н.Н. Басаргин, Э.И. Исаев, М.: Наука, 1986, 199 с.
9. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984, 173 с.
10. Набиванец Б.И., Калабина Л.В. Состояние палладия(II) в перхлоратных растворах // Журнал неорганической химии, 1970, т. 15, в.6, с.1595.
11. Алимарин И.П., Шленская В.И., Бирюков А.А., и др. Состояние палладия(II), родия(III) и рутения(IV) в перхлоратных растворах (обзор). // Журнал аналитической химии. 1970, т. 25, в. 10, с.1965.

## PALLADIUM(II) İONUN XELATƏMƏLƏGƏTİRİÇİ SORBENTLƏ İLKİN QATILAŞDIRILMASI VƏ FOTOMETRİK TƏYİNİ

R.Ə.ƏLİYEVƏ, Ü.M.ƏBİLOVA, S.Z.HƏMİDOV, F.M.ÇİRAQOV

### XÜLASƏ

Malein anhidridi-stirol sopolimeri tiosemikarbazid və formaldehid iştirakında modifikasiya edilmiş və onun əsasında fəza quruluşlu yeni polimer sorbent alınmış və identifikasiyası İQ- spektroskopiya metodu ilə aparılmışdır. Alınmış sorbentin  $K^+$  ionununa görə tam statik sorbsiya tutumu ( $TSST_{K^+}$ ) öyrənilmiş və potensiometrik titrləmə metodu ilə sorbentin tərkibində olan ionogen qrupların ionlaşma sabitləri müəyyən edilmişdir. Alınmış sorbentlə Pd(II) ionunun sorbsiya və desorbsiya proseslərinə müxtəlif amillərin təsiri öyrənilərək qatılaşdırmanın optimal şəraiti müəyyən edilmişdir. Belə ki,  $pH_{opt}=4$ , ion qüvvəsi  $\mu=1M$ , tam sorbsiya tarazlığı 60 dəq., optimal elyuent 5ml 0,5M HCl.

**Açar sözlər:** sorbsiya tutumu, qatılaşdırma, fotometriya, palladium(II).

## PRECONCENTRATION OF PALLADIUM ON CHELATING SORBENT WITH SUBSEQUENT PHOTOMETRIC DEFINITION

R.A.ALIYEVA, U.M.ABILOVA, S.Z.HAMIDOV, F.M.CHIRAGOV

### SUMMARY

The copolymer of the maleic anhydride-styrene modified at presence of tiosemicarbazide and formaldehyde is synthesized, and a new polymeric sorbate with spatial structure is received. The received sorbate is identified by IQ-spectroscopy method. Full static sorptive capacity (FSCC =4,8 mmol/g) is studied and the ionization constants of ionic groups in a sorbate link are defined by electrometric method. Sorption and desorption of the received sorbent with a palladium ion (II) are investigated and optimum conditions of concentration are defined. As  $pH_{opt} = 4$ , ionic force  $\mu = 1$  pier/l, full sorption balance equals to 60 minutes and optimum eluent is 5 ml of 0,5 M HCl.

**Key words:** sorption capacity, preconcentration, photometry, palladium (II).

*Поступила в редакцию: 28.12.2010 г.*

*Принято к печати: 27.05.2011 г.*