Методы и объекты химического анализа, 2006, т. 1, № 1, С. 61–66.

Сорбционно-каталитическое определение микроколичеств палладия и его химического состояния на поверхности углеродных адсорбентов

Л.П. Тихонова[1], И.П. Сварковская[1], Ю.А. Тарасенко[1], С.Б. Любчик[2], И. Фонсека[3]

[1]*Институт сорбции и проблем эндоэкологии, НАН Украины*
[2]*Институт Физико-Органической Химии и Углехимии им. Л.М. Литвиненко, НАН Украины*
[3]*Факультет науки и технологии, Новый Университет Лиссабона, Португалия*

Исследовано сорбционное извлечение микроколичеств палладия(II) природными и синтетическими углями из солянокислых многокомпонентных модельных и технологических растворов и установлено, что палладий(II) полностью и селективно отделяется от ионов сопутствующих тяжелых металлов. Показано, что каталитическое действие микроколичеств палладия на углеродных адсорбентах в реакции окисления хлорид-ионов марганцем(III) относится к его поверхностным хлоридным соединениям. Найденный эффект предложен для предварительной оценки химического состояния палладия на поверхности носителя и разработки сорбционно-каталитического метода определения микроколичеств палладия.

Для каталитических методов анализа, основанных на использовании в качестве аналитического сигнала скорости реакции, катализируемой соединением определяемого элемента, характерны весьма низкие пределы обнаружения, что определило важность их применения в анализе таких редких и ценных элементов, какими являются металлы платиновой группы, МПГ [1,2]. Однако, во многих случаях селективность методов недостаточна, а содержание МПГ в анализируемом материале на фоне многократного избытка сопутствующих элементов ниже чувствительности метода. Сочетание в одном процессе сорбционного метода извлечения платинового металла из сложной многокомпонентной системы, его концентрирования на сорбенте и его определения по каталитическому эффекту представляется весьма интересной задачей как с научной, так и с прикладной точек зрения. Ранее было установлено [3,4], что углеродные материалы селективно и полностью извлекают микроколичества соединений МПГ (платина, палладий, родий, рутений и иридий) из кислых многокомпонентных, в том числе технологических растворов [5], и была показана возможность использования углеродных материалов в качестве адсорбентов для разработки комбинированного сорбционно-каталитического метода определения платиновых металлов [6] В частности, было обнаружено каталитическое действие микроколичеств Pd(II), извлекаемого на АУ из солянокислых растворов, в реакции окисления хлорид-ионов марганцем(III):

$$2Mn(III) + 2\ Cl^- \longrightarrow 2Mn(II) + Cl_2 \qquad (1)$$

Цель настоящей работы состояла в исследовании каталитических свойств микроколичеств палладия(II) на углеродных носителях разной природы после их извлечения из растворов в реакции (1) и их использовании для разработки сорбционно-каталитического метода определения микроколичеств палладия.

Экспериментальная часть

Материалы и методы исследования

В качестве адсорбентов использовались следующие активные угли, АУ: 1) синтетический активированный азотсодержащий уголь СКН и его окисленные формы СКНО с разной величиной статической обменной емкости СОЕ (от 0,2 до 3,8 мг-экв/г), что соответствует количеству кислородсодержащих поверхностных функциональных групп (ПФГ) [7], и 2) антрациты с различной обработкой [8]: украинские АИ(H_2O) – активированный водяным паром при 850^{0}С антрацит шахты "Иловайская", АП(HNO_3)(H_2O) и АИ(HNO_3)(H_2O) – соответственно образцы шахты "Прогресс" и "Иловайская", модифицированные HNO_3 и активированные водяным паром при 850^{0}С, а также LaM($HClO_4$)A(CO_2), французский антрацит шахты "La Mure", модифицированный хлорной кислотой и активированный CO_2 при 850^{0}С. Установлено [8], что предварительное модифицирование антрацитов азотной или хлорной кислотами с последующим активированием приводит к уменьшению количества реакционноспособных кислородсодержащих групп (в результате модифицирования кислород остается преимущественно в составе эфирных мостиков ароматического углерода), что уменьшает вероятность образования поверхностных комплексов с палладием(II).

Основное различие между углями состоит в различном содержании поверхностных кислородсодержащих групп и, следовательно, в возможности

© Л.П. Тихонова, И.П. Сварковская, Ю.А. Тарасенко, С.Б. Любчик, И. Фонсека

осуществления механизма сорбции МПГ с различными определяющими стадиями (восстановительная сорбция с комплексообразованием иона металла преимущественно с сопряженной электронной системой углеродной матрицы, либо преимущественно с поверхностными функциональными группами).

Солянокислые растворы Pd(II) готовили на основе коммерческого препарата $PdCl_2$. Сернокислый раствор Mn(III)[1] готовили окислением сульфата марганца(II) перманганатом калия, как описано в [9]; при получении растворов остальных реагентов использовали соли марки "хч" и дистиллированную воду.

Адсорбцию Pd(II) из солянокислых растворов на АУ проводили методом отдельных навесок, как указано в [4]. Равновесную концентрацию Pd(II) в растворах после отделения асорбента определяли каталитическим методом по реакции (1), определяя скорость реакции фотометрически (фотоэлектроколориметр КФК-3) по изменению во времени оптической плотности растворов при длине волны 520 нм, соответствующей изменению концентрации марганца(III) [10]. За скоростью реакции (1) в гетерогенном варианте (в присутствии палладия на АУ, обозначаемом как Pd/АУ) следили по изменению во времени разности потенциалов (далее "потенциал") между инертным стеклоуглеродным и хлор-серебряным электродами в стандартной ячейке с постоянным перемешиванием, использовали линейный участок кинетической кривой. Состояние палладия на поверхности углеродных адсорбентов изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе ESXA-5400 PHI.

Результаты и их обсуждение

Адсорбция микроколичеств палладия на АУ

В табл. 1, 2 приведены результаты сорбционного извлечения палладия из модельных одно- и многокомпонентных солянокислыхк растворов, а также из растворов, получаемых на конечных стадиях технологических процессов переработки платинусодержащего вторичного сырья и представленных для работы Государственным Предприятием "Приднепровский завод цветных металлов" (растворы **1** и **2**). Как следует из полученных результатов, все исследуемые активные угли практически полностью выделяют палладий в пределах его концентраций от 0,1 до ~700 мг/л из растворов сложного состава. Эти данные согласуются с ранее установленными выводами, что микроколичества палладия полностью

Таблица 1. Извлечение различных количеств палладия из однокомпонетных водных растворах на образцах активированного антрацита различной подготовки (m=0,1 г; V= 10 мл, 1 М HCl)

Образец антрацита	Введено Pd, мкг/проба	Извлечено Pd	
		мкг	%
СКН (СОЕ = 0,2)	5	4,8	96
	20	18,4	92
	50	49	98
СКНО (СОЕ = 1,98)	5	4,7	94
	20	18,3	91,5
	50	47,1	94,2
АИ(H_2O)	1	0,8	81,6
	40	34,3	85,7
	50	46,7	93,3
АИ(HNO_3)(H_2O)	1	0,9	94,0
	30	28	93,1
	50	43	86,1
АП(HNO_3)(H_2O)	1	0,9	89,0
	30	25	83,6
	50	39	77,6
LaM($HClO_4$)A(CO_2)	10	9,1	91,0
	50	43	86,0
	100	76,3	76,3

извлекаются из многокомпонентных кислых растворах на активных углеродных сорбентах, независимо от происхождения и характеристик последних.

Результаты определения после сорбции палладия содержания в адсорбенте каждого из элементов, присутствующих в модельных многокомпонентных растворах, приведены в табл. 3. Как видно из табл. 3, результаты анализа элюата (6М HCl) и остатка после сжигания углеродной массы адсорбента показали, что степень сорбции всех сопутствующих металлов намного меньше, чем палладия. Различие в величинах сорбции палладия, полученных с учетом равновесной концентрации палладия в растворе после сорбции и непосредственно на сорбенте и в элюате, может быть связано с тем, что при в условиях анализа сорбента при сжигании углеродной массы частично могут образовываться металлорганические соединения палладия типа летучих карбонилов, не поддающиеся определению. Соотношение количеств палладия и сопутствующего металла переходит от 1:50 в растворе до 1:3 для железа и меди и 1:1 и более для других металлов, определяемых на угле. Таким образом, на активированном антраците в результате сорбции из многокомпонентных растворов

[1]Здесь Mn(III) – комплекс $Mn(HSO_4)(H_2O)_5^{2+}$, состояние Mn(III) стабилизируется избытком Mn(II) и H_2SO_4 [9].

Таблица 2. Извлечение Pd (II) из многокомпонентных модельных и технологических солянокислых растворов: адсорбент АП ($HClO_4$) (CO_2); m = 0,1 г; V = 10 мл; сумма хлоридов металлов, $Me(Cl)_x$, – Cu (II), Ni (II), Co (II), Fe (II), Cr(III)

Содержание Pd (II), мкг	Соотношение Pd(II):ΣMeCl$_x$*	Извлечено Pd, %
90	1:50	98
	1:100	91
	1:200	93
	1:1000	87
382	Технологический раствор 1**	97,2
677	Технологический раствор 2**	92,9

Примечания:
* указано соотношение концентраций палладий: (каждый из сопутствующих металлов) в смеси в исходном растворе в 1 М HCl;
** технологические растворы содержат более, чем 1000-кратный по отношению к палладию избыток солей калия, натрия, аммония, до 500 мг/л соединений железа(II), меди(II) и никеля(II), следовые количества (менее 1мг/л) свинца(II) и кадмия(II), около 1 М соляной кислоты, до 0,1% примеси азотной кислоты.

Таблица 3. Содержание палладия и сопутствующих металлов на АУ после сорбции Pd(II) из многокомпонентного раствора (адсорбент АП ($HClO_4$) (CO_2); m=0,1 г; V= 10 мл, 1 М HCl). Исходные количества: 200 мкг Pd и по 10 мг каждого из сопутствующих элементов

Металл в смеси в растворе	Найдено		Pd : Me
	мкг	%	
Pd	142,5 (188*)	71,2 (94*)	–
Fe	482	4,82	1:3,39
Ni	<18,75	<0,1875	>1:0,13
Cu	432,75	4,32	1:3,04
Cr	<22,5	<0,225	>1:1,58
Co	<10	<0,1	>1:0,07

* – в скобках указана величина сорбции палладия, полученная по разности его количеств в исходном растворе и в фильтрате после отделения адсорбента

концентрируется палладий с весьма малыми содержаниями сопутствующих металлов.

Каталитическое действие палладия на углеродных носителях в реакции восстановления марганца(III) хлорид-ионами

Реакция (1) в отсутствии Pd(II) в оптимальных условиях его определения в растворе [10] протекает с чрезвычайно малой скоростью. Взаимодействие АУ с Mn(III) в растворе приводит к незначительному росту потенциала в первые 5–6 минут и далее потенциал остается неизменным. Соляная кислота практически не влияет на величину потенциала. В системе (Mn(III) + HCl) в растворе в присутствии изучаемых АУ наблюдается линейное уменьшение потенциала после 5–6 минут от начала реакции, что может свидетельствовать о небольшом каталитическом эффекте угля. При проверке каталитического действия всех изученных образцов Pd/АУ с содержанием палладия в пределах 0,2–5,0 мкг оказалось, что в присутствии образцов Pd/СКНО (СОЕ = 2 и выше), а также Pd/АИ(H_2O) наклон линейных участков кинетических кривых потенциал–время значительно увеличивается, т.е. эти образцы заметно катализируют реакцию (1). Остальные образцы Pd/АУ не проявляют каталитического действия (рис. 1–3). На рис. 3 также показано, что при использовании в качестве гетерогенного катализатора Pd/АИ(H_2O) после его дополнительной обработки гидразином[2] каталитический эффект в реакции отсутствует. Разное влияние на скорость реакции (1) в присутствии палладия, сорбированного различными АУ, может быть связано с различным химическим состоянием палладия на угольных адсорбентах. Ранее при

[2]Образцы адсорбентов с извлеченным палладием и параллельно АУ без палладия после фильтрации промывали, обрабатывали 2% водным раствором сернокислого гидразина при температуре 70–80^{0}С в течении 2 часов, промывали дистиллированной водой до отсутствия реакции на сульфат-ион и высушивали, после чего исследовалась их каталитическая активность.

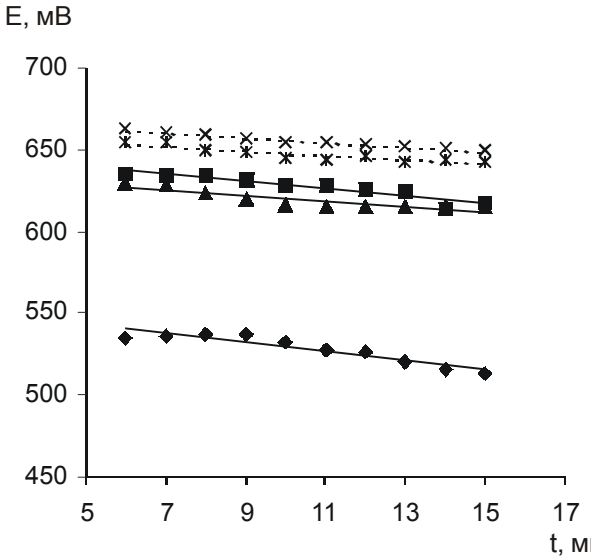

Рис. 1. Зависимость редокс потенциала от времени в процессе реакции окисления хлорид-ионов марганцем(III) в присутствии 0,1 г АУ и 0,1 г Pd/АУ
(0,5 мкг/мл Pd(II) , 0,009 М Mn(III), 1,5 М H_2SO_4, 0,7 М HCl, v = 20 мл, Т = 24°С, время сорбции 24 часа, 94% сорбции Pd)
1 – Pd/ А"LaMure"($HClO_4$)(CO_2); 2 – Pd/АП(HNO_3)(H_2O); 3 – Pd/АИ(HNO_3)(H_2O); 4 – АП(HNO_3)(H_2O); 5 – АИ(HNO_3)(H_2O)

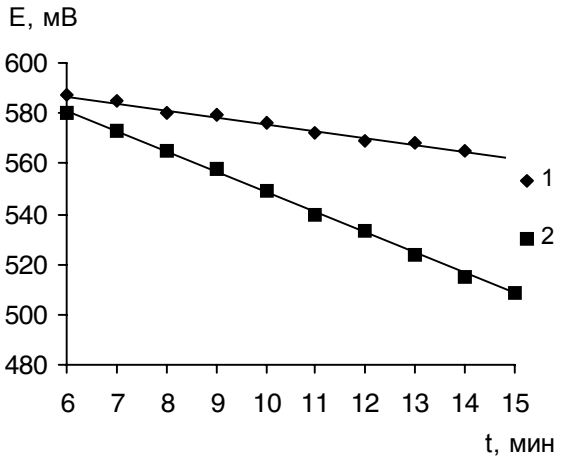

Рис. 2. Изменение редокс потенциала во времени в процессе реакции окисления хлорид-ионов марганцем(III) в присутствии 0,1 г СКНО (1) и 0,1 г Pd/ СКНО (2) (адсорбция палладия 94%) (2) (адсорбция палладия 96%)
(0,5 мкг/мл Pd(II) , 0,009 М Mn(III), 1,5 М H_2SO_4, 0,7 М HCl, v = 20 мл, Т = 24°С, время сорбции 24 часа)

исследовании извлечения микроколичеств соединений МПГ из кислых растворов на АУ было показано, что в сложном механизме сорбции (молекулярная сорбция, поверхностное комплексообразование, ионный обмен, восстановительная сорбция) основной стадией является взаимодействие комплексного иона платиноида с р-полисопряженной электронной системой углеродной матрицы с частичным или

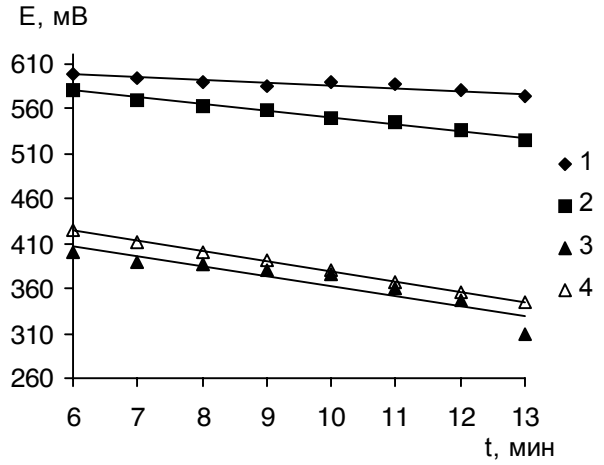

Рис. 3. Изменение редокс потенциала в присутствии 0,1 г АИ(H_2O) (1) и 0,1 г Pd/ АИ(H_2O) (2) (адсорбция палладия 96%), а также в присутствии 0,1 г АИ(H_2O) (3) и 0,1 г Pd/ АИ(H_2O) (4) (адсорбция палладия 98%) (2) после дополнительной обработки адсорбентов гидразином (0,5 мкг/мл Pd(II), 0,009 М Mn(III), 1,5 М H_2SO_4, 0,7 М HCl, v = 20 мл, Т = 24°С, время сорбции 24 часа)

полным восстановлением ионов металлов [3–6]. В пользу этого свидетельствуют значительные величины сорбции МПГ на АУ с минимальным количеством кислородсодержащих ПФГ, поскольку присутствие последних уменьшает количество реакционноспособных атомов углерода на поверхности АУ, понижает восстановительные свойства АУ и экранирует доступ сорбатов к углеродной матрице. В противоположном случае сорбция ионов МПГ, в частности палладия, связана преимущественно с поверхностным комплексообразованием, при этом удельная сорбция палладия меньше, чем на АУ с минимальным содержанием поверхностных групп.

Изученные АУ различаются по содержанию поверхностных кислородсодержащих групп и, следовательно, по возможности осуществления сорбции палладия с различными определяющими стадиями (комплексообразованием иона металла с р-сопряженной электронной системой и его восстановлением, либо преимущественное комплексообразованием с ПФГ). Анализ РФЭС спектров антрацитов после сорбционного извлечения ими палладия из солянокислых растворов показал, что состояние Pd описывается набором полос: 337,02–337,29 эВ и 339,13–339,56 эВ, близких к полосам, характерным для индивидуальных соединений $PdCl_2$ (337,9); H_2PdCl_4 (338,4); $PdO{\cdot}nH_2O$ (339,7), а также приписываемым комплексу {Pd_2Cl_2-графит} [11] и поверхностным кластерам металлов $(PdCl_2)n$ [12]. Кроме того, имеется полоса 335,7 эВ, что соответствует металлическому состоянию палладия.

Показано, что полоса 335,7 эВ палладия является основной для углеродных носителей с малым числом реакционноспособных кислородсодержащих ПФГ (СКН, А(La Mure)М($HClO_4$)(CO_2)), что совпадает с ранее полученными результатами по сорбции палладия в больших концентрациях (1–5%) на различных АУ [13].

Отличие антрацитов АИ(H_2O), АИ(HNO_3)(H_2O) и АП(HNO_3)(H_2O) состоит в различном содержании в них атомов азота. Наличие азота в пределах 2,5–3,0% в двух последних образцах приводит, как недавно было отмечено [14], к существенному повышению восстановительной способности АУ. Таким образом, как в случае синтетического АУ СКН с минимальным количеством ПФГ, так и в случае модифицированных активированных антрацитов с содержанием до 3% азота сорбированный палладий находится преимущественно в форме металла и не обладает каталитическим действием в реакции (1).

В пользу высказанных предположений о влиянии химического состояния палладия на поверхности изученных углеродных адсорбентов на его каталитические свойства могут служить результаты исследования каталитического действия палладия с содержанием от 1 до 3% на тех же носителях в других реакциях. Так, подавление восстановительных свойств СКН по мере увеличения степени его окисленности показано при исследовании каталитических свойств нанесенного на эти носители хлорида палладия(II) в реакции разложения пероксида водорода [15]. Установлено, что в данном случае каталитическая активность обусловлена только наличием Pd^0 на поверхности АУ.

Таким образом, можно полагать, что каталитическим действием в реакции (1) обладают прежде всего АУ, содержащие поверхностные соединения палладия с хлорид-ионом. Подтверждением этого служат и результаты исследования каталитического действия палладия, сорбированного АИ(H_2O) и затем обработанного гидразином, который полностью восстанавливает Pd(II) до металла, что приводит к потере его каталитических свойств.

Катализ палладием на адсорбентах с сохранением хлорид-ионов во внутренней координационной сфере комплекса Pd(II) – активированном антраците и окисленном СКНО – более соответствует механизму катализа хлоридными соединениями Pd(II) реакции (1) в растворе [16] с образованием (при высокой концентрации хлорид-ионов) промежуточных соединений между Mn(III) и катализатором с хлоридными мостиками (схема реакций 2–6):

$$MnCl^{2+} + PdCl_4^{2-} \rightleftharpoons [Mn\ldots Cl\ldots PdCl_4] \quad (2)$$

$$[Mn\ldots Cl\ldots PdCl_4] + MnCl^{2+} \rightleftharpoons \rightleftharpoons [Mn\ldots Cl\ldots PdCl_4\ldots Cl\ldots Mn]^{2+} \quad (3)$$

$$[Mn\ldots Cl\ldots PdCl_4] + MnCl^{2+} \rightleftharpoons \rightleftharpoons [Mn\ldots Cl\ldots PdCl_4\ldots Cl\ldots Mn]^{2+} \quad (4)$$

$$[Mn\ldots Cl\ldots PdCl_4\ldots Cl\ldots Mn] \longrightarrow 2Mn^{2+} + PdCl_6^{2-} \quad (5)$$

$$PdCl_6^{2-} \longrightarrow PdCl_4^{2-} + Cl_2 \quad (6)$$

При катализе реакции (1) образцами АУ с хлоридными соединениями палладия на поверхности (АИ(H_2O или СКНО) можно предположить присоединение хлорида марганца(III) к катализатору, закрепленному на АУ, с образованием поверхностного интермедиата с хлоридным мостиком:

$$[-Cx-(PdCl_2)_{n-1}\ldots Cl\ldots Mn(III)], \quad (7)$$

в котором происходит перенос атомов хлора к палладию(II) с восстановлением марганца(III). Последующие стадии редокс превращений палладия могут осуществляться как по механизму внутрикомплексного редокс-процесса, так и с участием в качестве восстановителя самого АУ.

Предлагаемая схема, объясняющая каталитическое действие микроколичеств палладия на АУ в реакции (1), является предварительной и нуждается в дальнейшем уточнении. Однако, на наш взгляд, полученные результаты свидетельствуют о том, что наличие или отсутствие катализа микроколичествами палладия на различных АУ в реакции восстановления марганца(III) хлорид-ионом может быть использовано для получения информации о химическом состоянии палладия на поверхности адсорбента.

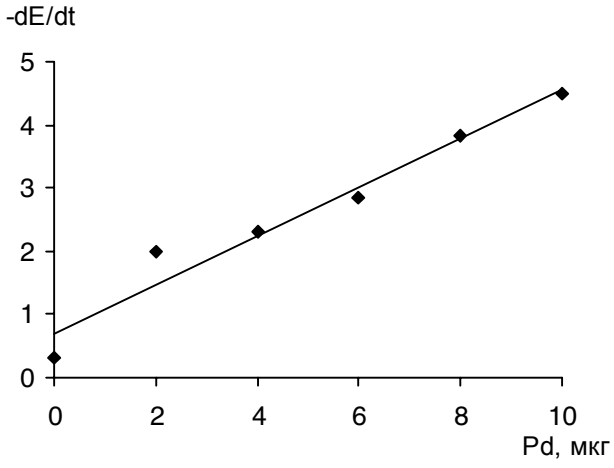

Рис. 4. Зависимость скорости реакции окисления хлорид-ионов марганцем(III) от количества палладия, адсорбированного на СКНО (0,009 М Mn(III), 1,5 М H_2SO_4, 0,7 М HCl, v=20мл, T=24°C, время сорбции 24 часа)

Сорбционно-каталитическое определение микроколичеств палладия

Скорость реакции (1), катализируемой Pd/АУ и определяемой как изменение редокс-потенциала в единицу времени на линейном участке кинетической кривой, как оказалось линейно зависит от количества извлеченного палладия. Такая зависимость, представленная на рисунке 4, может быть использована для определения палладия в растворе после его извлечения, а также непосредственно на углеродном носителе, полученном иным способом. Полученные предварительные результаты позволяют считать, что предел обнаружения палладия составляет 0,1 мкг, ошибка анализа при 3–4 параллельных определениях не превышает 20%.

Заключение

Найдено каталитическое действие микроколичеств палладия, селективно сорбированных из растворов сложного состава активированными синтетическими и природными углями, в реакции окисления хлорид-ионов марганцем(III). Высказано предположение о возможности использования каталитического действия палладия на сорбенте для определения его химического состояния на поверхности. Показано, что найденный эффект можнт быть положен в основу разработки сорбционно-каталитического селективного метода определения малых количеств палладия в растворах сложного состава.

Авторы выражают благодарность программе NATO за финансирование исследований в рамках проекта SfP 977984.

Литература

1. *Yatcimirsky K.B., Tikhonova L.P.* Catalytic metods for determination of platinum metals // Talanta. – 1987. – **34**, № 1. – P. 69–75.
2. *Тихонова Л.П.* Кинетические каталитические методы // В кн. Аналитическая химия платиновых металлов. Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. – Москва: УРСС, 2003. – С. 289–305.
3. *Tarkovskaya I.A., Tikhonova L.P., Rosokha S.V., Kulik N.V ., Korovin Yu. F., Komarov V.P., Kadochnikov V.A.* Selective sorption of platinum metal microamounts by carbon materials // 23h Biennal Conference on Carbon, Extended Abstracts, USA, 1997. – **1**. – P. 232–233.
4. *Тарковская И.А., Кулик Н.В., Росоха С.В., Ставицкая С.С., Тихонова Л.П.* Сорбция платиновых металлов углеродными сорбентами // Журн. физ. химии. – 2000. – **74**, № 5. – С. 899–903.
5. *Tikhonova L.P., Tarkovskaya I.A., Rosokha S.V.,Lubchik S.B., Kadochnikov V.A., Beguin F.* Carbon materials as selective adsorbents for evaluation of platinum metals from technological solutions. 15th Intern.Congress of Chem. And Process Engineering, Praha, Czech Republic, 2002.
6. *Tikhonova L.P., Bakay E.A. Prokhorenko E.V. and al.* 5th International Symposium on Kinetics in Analytical Chemistry, Abstracts, Russia. – 1995. – P. 34.
7. *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. К: Наук. думка, 1981. – 198 с.
8. *Lyubchik S.B., Benoit R., Beguin F.* Influence of the chars preparation on the pysical properties of activated carbon from anthracite // Carbon. – 2002. – **40**. – P. 1287–1294.
9. *Яцимирский К.Б.,Тихонова Л.П.,Гончарик В.П.* Определение рутения кинетическим методом на основе реакции окисления п-анизидина марганцем(III) // Журн. аналит. химии. – 1972. – **27**, № 7. – С. 1348–1351.
10. *Тихонова Л.П., Яцимирский К.Б., Борковец С.Н.* Каталитическое определение палладия на основе реакции окисления хлорид-ионов марганцем(III) // Журн. аналит. химии. – 1976. – **31**, № 2. – С. 339–342.
11. *Темкин О.М., Брук Л.Г.* // Успехи химии. – 1983. – **52**. – С. 206.
12. *Симонов С.Ю., Троицкий В.А., Лихолобов П.А.* // Кинетика и катализ. – 2000. – **41**. – С. 281.
13. *Тарасенко Ю.А.,Багреев А.А.,Дударенко В.В.,Марданенко В.К., Солодовников Ю.А.* // Укр. хим. журн. – 1989. – **55**. – С. 233.
14. *Духно И.М.* Автореферат канд. диссертации, 2004, Киев.
15. *Тарасенко Ю.А., Болдырева Н.А., Герасимюк И.П., Лапко В.Ф.* // Катализ и нефтехимия. – 2003. – № 11. – С. 51.
16. *Тихонова Л.П., Борковец С.Н.* Кинетика и механизм реакции окисления хлорид-ионов марганцем(III), катализируемой палладием(II) // Журн. неорг. химии. – 1978. – **23**, № 11. – С. 3039–3045.