

УДК 543:253

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Pd(II) З ВИКОРИСТАННЯМ
5-(2-ХЛОРФЕНІЛ)-ФУРАН-2-КАРБАЛЬДЕГІДОКСИМУ**

П. Ридчук¹, О. Кондратєва², О. Тимошук¹, Д. Семенишин²

¹ *Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

² *Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С.Бандери, 12, 79013 Львів, Україна,
e-mail: peter_rydchuk@yahoo.com*

Розроблено методику вольтамперометричного визначення Pd(II) за зниженням катодного піка 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегідоксиму. Розраховано метрологічні характеристики розробленої методики ($C_{\min}=1,5 \times 10^{-6}$ М), визначено максимально допустимі концентраційні надлишки йонів супутніх металів. Правильність вольтамперометричного визначення Pd(II) з використанням ФОП-о перевірено на складних модельних розчинах способом уведено–знайдено та під час визначення паладію в паладієво-родієвому каталізаторі на керамічній основі.

Ключові слова: вольтамперометрія, оксими, паладій (II).

Сьогодні значну частку промислово добутих платинових металів, зокрема паладію, використовують у різних каталітичних процесах. З них основна частина припадає на автомобільні каталізатори доокиснення вихлопних газів. Тому контроль вмісту платиноїдів у таких об'єктах є одним з важливих завдань в аналітичній хімії платиноїдів як з погляду контролю якості виробництва, так і з метою аналізу відпрацьованих каталізаторів для вилучення і повторного використання цінних металів. Згідно з літературними даними, для вирішення такого завдання (головно, через значний ефект матриці) використовують високовартісні різновиди атомно-абсорбційного аналізу: визначення з використанням електротермічної атомізації [1–3] чи індуктивно-зв'язаної плазми [4–6]. Натомість використання сучасних різновидів вольтамперометрії для визначення паладію в таких об'єктах дає змогу на один–два порядки знизити вартість аналізу, а використання селективних органічних реагентів може додатково поліпшити аналітичні характеристики таких методик. Найбільш специфічними органічними реагентами для визначення Pd(II) є оксими, особливо похідні фурану [7], тому як аналітичний реагент для вольтамперометричного визначення Pd(II) ми запропонували 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегідоксим (ФОП-о). Крім того, цей органічний реагент апробований нами для вольтамперометричного визначення інших платиноїдів [8], тому в перспективі можливою є розробка методики одночасного визначення кількох платиноїдів за їхньої сумісної наявності.

Вольтамперометричні дослідження проводили на осцилографічному полярографі ЦЛА-03 та комп'ютеризованій установці з трикутною формою розгортки напруги поляризації. У роботі використовували триелектродну комірку (індикаторний електрод – ртутний крапельний, електрод порівняння – насичений каломелевий, допоміжний електрод – платиновий). Розчинений кисень з досліджуваних розчинів усували барботуванням очищеного аргону впродовж 15 хв.

Вимірювання і контроль кислотності середовища проводили на рН-метрі рН-150 М за допомогою комбінованого скляного електрода. Потрібне значення рН створювали, додаючи розчини HCl та NaOH (рН 1,0–3,0); CH₃COOH та NaOH (рН 3,5–7,0); NH₃·H₂O та HCl (рН 7,0–10,0) залежно від завдання експерименту.

Оптичну густину розчинів вимірювали на фотоколориметрі КФК-3 та спектрофотометрі ULAB 108 UV, в кюветках з $l = 1,0$ см.

Для проведення вольтамперометричних досліджень в роботі застосовували хлоридні розчини паладію (II), виготовлені згідно з методикою [9]. Вихідний розчин Pd(II) зберігали в середовищі 3 М хлоридної кислоти. Робочі розчини Pd(II) меншої концентрації готували розведенням точної аліквоти вихідного розчину в 1 М хлоридній кислоті. У ході порівняння електронних спектрів поглинання отриманих розчинів Pd(II) з наведеними в праці [10] спектрами підтверджено, що переважаючою формою паладію в одержаному розчині є іон $[PdCl_4]^{2-}$. Перед приготуванням робочих розчинів 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегідоксиму (ФОП-о) його попередньо перекристалізували з етилового спирту. Вихідні розчини ФОП-о готували розчиненням точної наважки реагенту в етанолі.

Ми з'ясували, що в разі внесення в розчини ФОП-о іонів Pd(II) простежується утворення нерозчинного у воді 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегідоксиму Pd(II). Взаємодія Pd(II) з ФОП-о відбувається дуже швидко: час від внесення аліквоти розчину Pd(II) до утворення блідо-жовтої каламуті не перевищує 5 с. На вольтамперограмах розчинів ФОП-о за наявності Pd(II) не простежуються нові катодні піки, а лише фіксують зменшення висоти піка відновлення ФОП-о (рис. 1). Тобто в разі введення в розчин ФОП-о іонів Pd(II) на вольтамперограмах простежується лише катодний пік органічного реагенту, що не зв'язаний у комплекс з Pd(II). Очевидно, що утворені оксимати паладію (II) мають високу константу стійкості, тому на вольтамперограмах не спостерігають їхні піки відновлення.

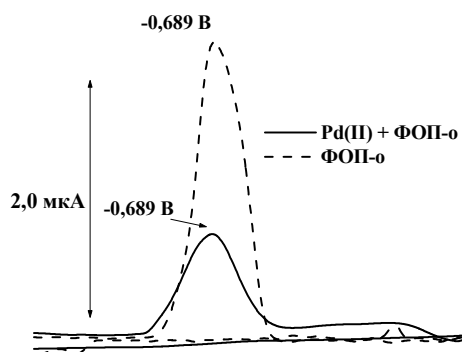


Рис. 1. Вольтамперограми розчинів ФОП-о за відсутності та за наявності Pd(II)
($C_{Pd(II)} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{ФОП-о} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ М, рН = 2,0, V = 1,0 В/с, $\mu = 0,32$ М)

Виявлено, що в розчинах ФОП-о за наявності Pd(II) простежується зменшення оптичної густини в ділянці максимуму поглинання органічного реагенту, а також плече поглинання за більших довжин хвиль, що відповідає поглинанню утвореного оксимату (рис. 2). За зростанням оптичної густини в ділянці плеча ми визначили склад комплексної сполуки Pd(II) з ФОП-о, у якій співвідношення Pd(II) : ФОП-о відповідає 1:2. Відповідна крива насичення зображена на рис. 3.

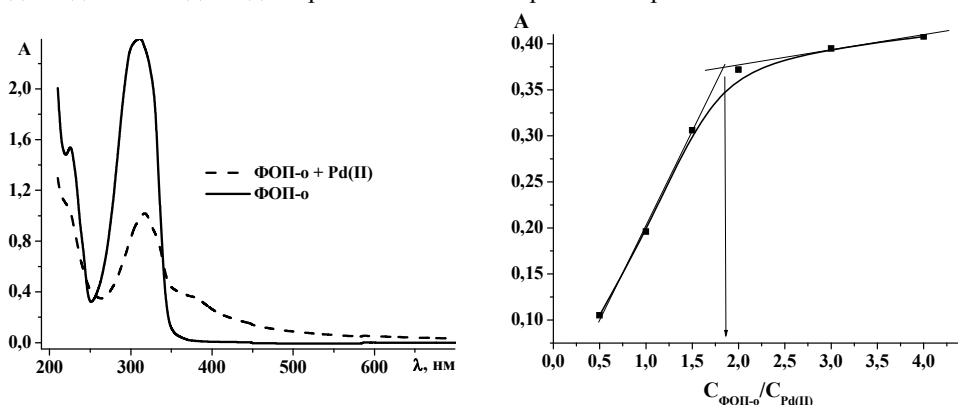


Рис. 2. Електронні спектри поглинання ФОП-о без та за наявності в розчині Pd(II) ($C_{\text{Pd(II)}} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{ФОП-о}} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 2,0$, $\mu = 0,32 \text{ M}$, $l = 1,0 \text{ см}$)

Рис. 3. Крива насичення для комплексної сполуки ФОП-о з Pd(II)

($C_{\text{Pd(II)}} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{ФОП-о}} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 2,0$, $\mu = 0,32 \text{ M}$, $l = 1,0 \text{ см}$, $\lambda = 380 \text{ нм}$)

Дослідження залежності вольтамперних характеристик ФОП-о за наявності Pd(II) засвідчило, що зниження катодних піків ФОП-о простежується в усьому досліджуваному інтервалі кислотності середовища (рис. 4, а). Потенціал піка відновлення ФОП-о без та за наявності в розчині іонів Pd(II) зі зниженням кислотності середовища лінійно зміщується в катодну ділянку (див. рис. 4, б), що свідчить про участь іонів гідрогену в електрохімічному процесі. В попередніх наших дослідженнях [8] з'ясовано, що піку, який простежується на вольтамперограмах розчинів ФОП-о, відповідає поетапне відновлення оксимної групи органічного реагенту.

Оскільки зниження висоти катодного піка ФОП-о за наявності паладію (II) виявляється однаково в усьому досліджуваному інтервалі кислотності середовища, то, на нашу думку, вольтамперометричне визначення Pd(II) за зменшенням катодного піка ФОП-о треба проводити за такого значення pH розчину, яке б забезпечувало селективну взаємодію Pd(II) та ФОП-о. Тому вольтамперометричне визначення Pd(II) ми запропонували проводити при pH 2,0, оскільки, згідно з нашими попередніми дослідженнями, у разі високої кислотності середовища (за $\text{pH} < 3,0$) з ФОП-о не утворюють комплексних сполук інші важкі метали, у тому числі платиноїди.

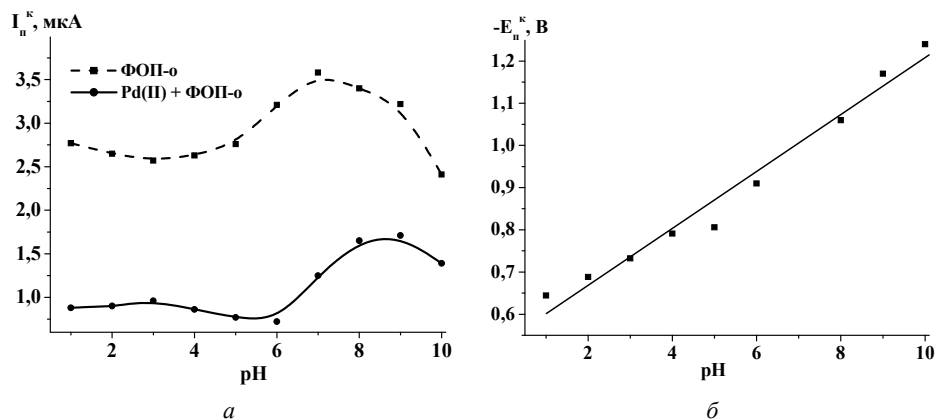


Рис. 4. Вплив кислотності середовища на вольтамперні характеристики піків ФОП-о за наявності Pd(II): *a* – струм піка, *b* – потенціал піка; $\Delta E/\Delta pH = 67$ мВ/pH ($C_{Pd(II)} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{FOП-о} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ М, $V = 1,0$ В/с, $\mu = 0,32$ М)

З рис. 5 бачимо, що зменшення висоти катодного піка ФОП-о при pH 2,0 лінійно залежить від концентрації Pd(II) в межах його одного концентраційного порядку.

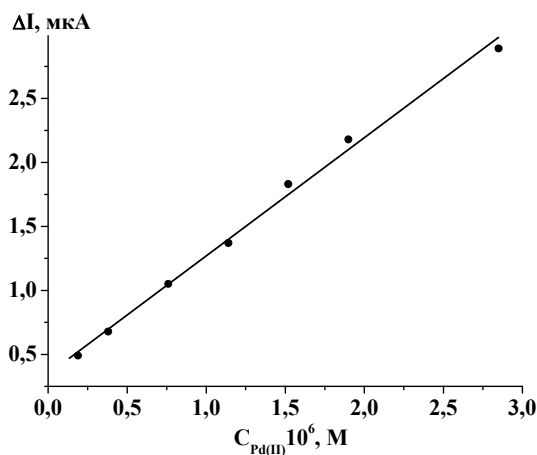


Рис. 5. Залежність зменшення висоти катодного піка ФОП-о від концентрації Pd(II) в розчині ($C_{FOП-о} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ М; $\mu = 0,32$ М; $V = 1,0$ В/с; pH 2,0)

На підставі зазначеного вище ефекту розроблено методику визначення паладію(II), метрологічні характеристики якої наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Метрологічні характеристики вольтамперометричного визначення Pd(II) з використанням ФОП-о ($C_{\text{ФОП-о}} = 1,0 \times 10^{-4}$ М; $\mu = 0,32$ М; $V = 1,0$ В/с; рН 2,0)

Межі лінійної залежності, М	$2,0 \times 10^{-6} - 2,0 \times 10^{-5}$
Рівняння градуйованого графіка	$\Delta I_{\text{п}}^{\text{к}} = 0,080 + 5,981 \times 10^4 C$
Коефіцієнт кореляції R	0,989
Нижня межа виявлення C_{min} , моль/л	$1,5 \times 10^{-6}$

Під терміном межа виявлення (C_{min}) ми маємо на увазі мінімальну концентрацію Pd(II), яку можна виявити за допомогою розробленої методики з достовірністю 95 %. Значення C_{min} розраховували з рівняння градуйованого графіка за формулою (3 σ -критерій)

$$C_{\text{min}} = \frac{3S_0}{b},$$

де S_0 – стандартне відхилення в разі вимірювання сигналу холостої проби [11–13].

З'ясовано, що селективне визначення Pd(II) за допомогою ФОП-о можливе за значних концентраційних надлишків неблагородних металів та співмірних і десятикратних кількостей платиноїдів (табл. 2).

Таблиця 2

Максимально допустимі концентраційні надлишки іонів супутніх металів для вольтамперометричного визначення Pd(II) з використанням ФОП-о ($C_{\text{Pd(II)}} = 1,0 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{ФОП-о}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ М, рН = 2,0, $\mu = 0,32$ М, $V = 1,0$ В/с)

Сторонній іон	Pd(II):іон	Сторонній іон	Pd(II):іон
Ca(II)	1:50	Ni(II)	1:50
Ba(II)	1:50	Co(II)	1:50
Al(III)	1:30	Pt(IV)	1:10
Cu(II)	1:30	Ru(IV)	1:5
Mn(II)	1:30	Ir(IV)	1:10
Fe(III)	1:50	Rh(III)	1:5

Правильність визначення Pd(II) за допомогою ФОП-о підтверджено на модельних розчинах способом уведено–знайдено (табл. 3). Як бачимо з табл. 3, похибка визначення не перевищує допустимої похибки методу, тобто розроблена методика дала правильні результати визначення вмісту Pd(II) у складних модельних розчинах.

На підставі результатів дослідження селективності та правильності розробленої методики ми вирішили апробувати методику в разі аналізу реального об'єкта – паладієво-родієвого каталізатора на керамічній основі. Каталізатор – це подрібнена в порошок кераміка з нанесеним на неї паладієво-родієвим сплавом. Наявність родію в каталізаторах такого типу полягає в нанесенні на інертну матрицю його сплавів з каталітично активними металами (у нашому випадку з паладієм), що забезпечує стійкість такого каталізатора до агресивних середовищ та зношення.

Таблиця 3

Результати визначення Pd(II) за допомогою ФОП-о у модельних розчинах

Склад модельного розчину	Уведено Pd(II), мкг	Знайдено Pd(II), мкг	$\bar{x} \pm \frac{St_s}{\sqrt{n}}$	$S_r, \%$
Ir(IV) 226 мкг; Ni(II) 414 мкг; Fe(III) 394 мкг	25	24,2	24,7±2,1	3,5
		23,9		
		25,9		
Ru(IV) 119 мкг; Co(II) 416 мкг; Al(III) 190 мкг	25	25,1	25,0±2,5	4,2
		26,0		
		24,0		
Fe(III) 394 мкг; Cu(II) 448 мкг; Mn(II) 387 мкг	25	23,9	24,8±2,9	4,9
		26,1		
		24,3		

З літератури відомо, що металевий родій найчастіше, переводять у розчин сплавлянням з окиснювальною сумішшю (NaOH + NaNO₃ (1:3) при 850 К упродовж 2 год) [14]. Проте відомо також, що сплави родію навіть з металами платинової групи можна перевести в розчин дією концентрованих хлоридної та нітратної кислот під час нагрівання [15]. Перевагою вилучення платинових металів з матриці каталізатора розчиненням у суміші кислот є відсутність значних вмістів Al(III) у розчині об'єкта, який може потрапити під час сплавляння з окиснювальною сумішшю внаслідок часткового розчинення керамічної основи.

Для порівняння ефективності пробопідготовки каталізатора ми використовували обидва способи переведення паладію в розчин.

У ході окислювального сплавляння точну наважку каталізатора (0,1000 г) переносили в корундовий тигель та змішували з п'ятикратним надлишком окиснювальної суміші NaOH + NaNO₃ (1:3), після чого спікали при 850 К упродовж 2 год. З одержаного охолодженого плаву паладій вилучали дією 3 М HCl (трьома порціями по 20 мл, декантуючи попередній розчин в окрему склянку). Далі паладій переводили в хлоридну форму випарюванням на піщаній бані в середовищі HCl до припинення виділення оксидів нітрогену. Після цього вміст склянки випарювали до одержання вологих кристалів, які розчиняли в 12,5 мл концентрованої HCl та кількісно переносили в мірну колбу місткістю 50 мл і доводили до позначки дистиллятом. Отже, можна вважати, що вилучений з каталізатора Pd(II) перебував в аналогічній формі та за тих же умов, що і в стандартному розчині.

Під час вилучення паладію сумішшю кислот аналогічну наважку каталізатора переносили в термостійку склянку, вносили 20 мл суміші концентрованих HCl та HNO₃ (3:1) і нагрівали на піщаній бані (накритій годинниковим склом) упродовж 1 год. Вилучення проводили трьома порціями, декантуючи попередній розчин в окрему склянку. Переведення в хлоридну форму та одержання кінцевого розчину проводили аналогічно, як у разі дії окиснювальної суміші.

Після пробопідготовки вміст паладію в каталізаторі визначали способом градуйованого графіка згідно з описаною нижче методикою.

Методика вольтамперометричного визначення Pd(II) за зменшенням катодного піка ФОП-о. У хімічну склянку об'ємом 40 мл вносять аліквоту досліджуваного розчину, що містить 5,5–55 мкг Pd(II), додають 2,0 мл 4 М NaCl та 3,0 мл $8,0 \cdot 10^{-4}$ М спиртового розчину ФОП-о. Після цього, використовуючи 1 М розчини HCl та NaOH, зводять рН аналізованого розчину до 2,0. Далі розчин переносять в електролітичну комірку і барботують очищеним аргоном упродовж 15 хв. Вольтамперограму знімають у діапазоні потенціалів від 0 В до -2,0 В за швидкості накладання поляризуючої напруги 1,0 В/с. Аналітичний сигнал (зниження висоти піка оксиму) вимірюють відносно розчину самого органічного реагенту, приготованого згідно з наведеним вище описом, однак без додавання паладію (II). Концентрацію Pd(II) в розчині визначають способом добавок чи градуйованого графіка.

У табл. 4 наведено результати вольтамперометричного визначення Pd(II) з використанням ФОП-о. Як бачимо з табл. 4, ефективність обидвох способів пробопідготовки однакова, оскільки розрахований вміст паладію збігається. Тому для пробопідготовки такого типу об'єктів ми рекомендуємо дію суміші кислот, оскільки цей спосіб значно скорочує тривалість проведення аналізу.

Таблиця 4

Результати вольтамперометричного визначення паладію в каталізаторі
($n = 3$, $p = 0,95$; заявлений виробником вміст паладію становить 2 %)

Спосіб вилучення платиноїдів з матриці каталізатора					
Кислотна витяжка			Окиснювальне сплавлення		
ω , %	$\bar{\omega} \pm \frac{S \cdot t_{\alpha}}{\sqrt{n}}$, %	S_r , %	ω , %	$\bar{\omega} \pm \frac{S \cdot t_{\alpha}}{\sqrt{n}}$, %	S_r , %
1,94	$1,98 \pm 0,11$	2,3	2,03	$2,02 \pm 0,12$	2,5
2,03			1,97		
1,98			2,07		

Описана методика вольтамперометричного визначення Pd(II) за допомогою ФОП-о має хорошу чутливість та селективність визначення і достатньо широкий інтервал визначуваних концентрацій. Додатковою перевагою розробленої методики є доступність аналітичного обладнання та простота визначення. Крім того, успішна апробація запропонованої методики на модельних розчинах та в ході аналізу реального об'єкта дає змогу стверджувати про можливість використання цієї методики для аналізу реальних промислових об'єктів.

1. Дальнова О.А., Ширяева О.А., Карпов Ю.А. и др. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение платины, палладия и родия в отработанных автокатализаторах // Зав. лаб. 2009. Т. 75. № 8. С. 18–22.
2. Дальнова О.А., Ширяева О.А., Карпов Ю.А. и др. Прямое атомно-абсорбционное определение платины, палладия и родия в отработанных автокатализаторах на керамической основе // Зав. лаб. 2009. Т. 75. № 7. С. 3–7.
3. Седых Э.М., Сметанников А.Ф., Банных Л.Н. и др. Использование электротермического атомно-абсорбционного метода для определения золота, платины, палладия и форм их нахождения в соляных породах верхнекамского месторождения // Зав. лаб. 2007. Т. 73. № 7. С. 6–10.

4. Дьячкова А.В., Малютина Т.М., Алексеева Т.Ю., Карпов Ю.А. Химическая подготовка проб отработанных автомобильных катализаторов для последующего определения платины, палладия и родия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Зав. лаб. 2011. Т. 77. № 6. С. 3–9.
5. Малютина Т.М., Алексеева Т.Ю., Дьячкова А.В. и др. Определение платины и палладия в отработанных катализаторах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой после вскрытия пробы высокотемпературным сплавлением // Зав. лаб. 2009. Т. 75. № 1. С. 4–7.
6. Пелевина Н.Г. Определение платины и палладия в различных продуктах металлургии методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Зав. лаб. 2006. Т. 72. № 6. С. 23–25.
7. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сб. обзорных статей. М.: Едиториал УРСС, 2003.
8. Rydchuk P., Gritchenko O., Semenyshyn D. et al. Voltammetric Determination of Rhodium by Means of Furan-Oxime Derivatives in Industrial Samples with Considerable Content of Palladium // Chem. & Chemical Technol. Chemistry. 2011. Vol. 5. N. 3. P. 249–253.
9. Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти т. Т. 5: Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985.
10. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1974.
11. Экспериандова Л.П., Беликов К.Н., Химченко С.В., Бланк Т.А. Еще раз о пределах обнаружения и определения // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 3. С. 229–234.
12. Гармаш А.В., Сорокина Н.М. Метрологические основы аналитической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та. 2005.
13. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия, 2001.
14. Федоров И.А. Родий. М.: Наука, 1966.
15. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Под ред. А.И. Бусева, Н.В. Трофимова. М.: Химия, 1984.

**VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF Pd(II) USING
5-(2-CHLOROPHENYL)-FURAN-2-CARBALDEHYDEOXIME**

P. Rydchuk¹, O. Kondrateva², O. Tymoshuk¹, D. Semenyshyn²

*¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

*²Lviv National Polytechnic University,
S. Bandery Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine,
e-mail: peter_rydchuk@yahoo.com*

The optimum conditions of Pd(II) voltammetric determination by means of -(2-chlorophenyl)-furan-2-carbaldehydeoxime (FOD-o) have been established (pH 2.0; $\mu = 0.32 \text{ M}$; $V = 1 \text{ V s}^{-1}$). Also it has been ascertained spectrophotometrically that in formed complex compound palladium coordinates two oxime molecules. The method of Pd(II) voltammetric determination using the decrease of 5-(2-chlorophenyl)-furan-2-carbaldehydeoxime cathode peak has been elaborated and the validation parameters of the developed technique has been calculated ($C_{\min} = 1.5 \times 10^{-6} \text{ M}$). It has been established that considerable concentration excesses of heavy metals as well as commensurable and 10-fold excesses of platinum group elements do not interfere the voltammetric determination of palladium. The accuracy of Pd(II) voltammetric determination using FOD-o has been tested on complex model solutions (each of them contained ions of three metals, including platinum group elements) by means of "added-found" method ($S_r < 5\%$). The elaborated technique also has been successfully approved during the analysis of real sample, viz. palladium-rhodium catalyst on ceramic basis ($S_r < 3\%$).

Key words: voltammetry, oximes, palladium(II).

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Pd(II)
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
5-(2-ХЛОРФЕНИЛ)-ФУРАН-2-КАРБАЛЬДЕГИДОКСИМА**

П. Ридчук¹, О. Кондратьева², О. Тимошук¹, Д. Семенишын²

*¹Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*

*²Национальный университет "Львовская политехника"
ул. С.Бандеры, 12, 79013 Львов, Украина
e-mail: peter_rydchuk@yahoo.com*

Разработано методику вольтамперометрического определения Pd(II) по уменьшению катодного пика 5-(2-хлорфенил)-фуран-2-карбальдегидоксима (ФОП-о). Рассчитано метрологические характеристики разработанной методики ($C_{\min} = 1,5 \times 10^{-6} \text{ M}$), установлено

максимально допустимые концентрационные избытки ионов сопутствующих металлов. Правильность вольтамперометрического определения Pd(II) с использованием ФОР-о проверена на сложных модельных растворах способом введено–найдено и при анализе палладиево-родиевого катализатора на керамической основе.

Ключевые слова: вольтамперометрия, оксимы, палладий(II).

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2013

Прийнята до друку 19.12.2013