

УДК 543

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ НА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ СОРБЕНТАХ, ИМПРЕГНИРОВАННЫХ ТРИОКТИЛАМИНОМ

В.П. Гордеева, А.И. Ермаков, Г.И. Цизин

(кафедра аналитической химии; e-mail: tsisin@analyt.chem.msu.ru)

Для извлечения палладия из хлоридных растворов предложены целлюлозные фильтры, импрегнированные триоктиламином. Определены термодинамические и кинетические параметры сорбции элемента. Показано, что высокие значения коэффициентов распределения и диффузии палладия в фазе сорбента обеспечивают эффективное извлечение элемента в динамических условиях. Палладий количественно извлекается из модельных растворов, содержащих 10^5 -кратные количества порообразующих и сопутствующих элементов, а также из растворов, полученных после кислотного разложения сульфидной руды и некоторых горных пород.

Для определения малых количеств благородных металлов в рудах, горных породах, промышленных растворах, отработанных катализаторах перспективны комбинированные сорбционно-спектроскопические методы [1]. При реализации таких методов сорбцию элементов удобно и эффективно проводить в динамических условиях, обеспечивающих достижение высоких коэффициентов концентрирования. Так, для концентрирования платиновых металлов (ПМ) и золота в динамическом режиме использовали сорбенты на неорганической и органополимерной основе (активные угли, цеолиты, гидроксиды и оксиды металлов [2, 3], сорбенты серии ПОЛИОРГС [4, 5], *Cellex T* [6], ПОЛ-ДЭТА [7], *Amberlite XAD-7* и *XAD-8* [8]).

В большинстве опубликованных работ сорбент выбирали эмпирически. Такой подход не гарантировал эффективности сорбента и требовал трудоемкого исследования условий динамического концентрирования металлов. В работах нашей группы предложено выбирать системы для динамического концентрирования на основании расчетного критерия – максимально достижимой в данной системе эффективности концентрирования $SE_{\text{макс}}$ [9].

ПМ и золото в концентратах определяли разными методами (ЭТААС [4, 7], АЭС–ИСП [10], спектрофотометрическим [8] и люминесцентным [11]), однако во всех случаях возникала необходимость растворения сорбентов-концентратов, обусловленная незначительной десорбцией ПМ и золота, что увеличивало трудоемкость и продолжительность анализа. Одновременное многоэлементное определение без растворения концентратов возможно рентгенофлуоресцентным (РФ) методом [12, 13]. На метрологические характеристики РФ определения элементов существенное влияние оказывают состав и качество поверхности

образцов-излучателей, обуславливающие поглощение и рассеивание первичного и флуоресцентного излучения. В предложенных сорбционно-РФ методах определения благородных металлов применяли, как правило, традиционные приемы подготовки проб концентратов – прессование таблеток [12], нанесение слоя сорбента-концентрата на мембранные или целлюлозные фильтры [14]. Эти процедуры не обеспечивали равномерного распределения концентрата по поверхности и объему образца, в результате были получены относительно “толстые” излучатели, что снижало чувствительность комбинированного метода. Для снижения трудоемкости пробоподготовки и получения тонкослойных концентратов с равномерным распределением элементов перспективно использование сорбционных фильтров [15]. Для концентрирования благородных металлов предложены фильтры с ковалентно [16] и нековалентно иммобилизованными группировками [17], а также фильтры, “механически” извлекающие сформированные в растворе взвешенные формы элементов [18].

Сорбционные свойства фильтров с ковалентно иммобилизованными группировками зависят как от природы матрицы фильтра, способа ее получения, так и от природы привитых функциональных групп [16]. Так, для концентрирования ПМ использовали катионообменные и анионообменные фильтры на основе сополимера стирола с дивинилбензолом (ДВБ), сополимера акриловой кислоты с ДВБ, а также хлорметилированного сополимера стирола с ДВБ, содержащие кислотные ($[-SO_3H, -COOH]$) и основные ($[=NH, \equiv N, -N^+R_3OH^-]$) функциональные группы [12, 16]. Для повышения эффективности извлечения ПМ ионообменные группы фильтров модифицировали органическими реагентами. Напри-

мер, фильтры из полиакрилонитрильного волокна, наполненного тонкодисперсным ионообменником, обрабатывали *n*-нитрозодиэтиланилином [19]. Применение фильтров с ковалентно закрепленными функциональными группами часто ограничено низкой емкостью и селективностью [12].

Импрегнирование подходящих носителей органическими реагентами привлекает своей простотой: бумажные фильтры обрабатывали хлоридом трифенилларсина или бромидом тетрафенилфосфина [12], политетрафторэтиленовые фильтры – α -гидро- ω -гидроксиполи(окси-1,4-бутанидилом) [20], полиамидные мембраны – азороданинами [21]. Однако при использовании таких фильтров отмечено вымывание реагентов с поверхности дисков при работе с большими объемами [19]. Сорбцию ПМ и золота на мембранных фильтрах, обработанных азороданинами, также подавляли 5–200-кратные количества Cu, Fe, Zn, Ni, Co, Hg [21].

Тонкослойные концентраты благородных металлов на фильтрах получали осаждением малорастворимых соединений этих элементов с трибутилфосфатом [22], диэтилдитиокарбаматом [23], гидразином [12], 8-гидроксихинолином [18]. Для извлечения малых количеств благородных металлов в раствор вводили коллекторы – соединения таллия, селенит и теллурид натрия [12]. Воспроизводимость результатов определения элементов в таких концентратах невысока, вероятны потери элементов на стенках фильтрующего устройства, осадки распределены по фильтру неравномерно, необходимо закреплять осадок на мембранном фильтре.

Целью настоящей работы было получение тонкослойных целлюлозных фильтров для концентрирования палладия из растворов сложного состава и последующего рентгенофлуоресцентного определения. Для оценки эффективности извлечения палладия и выбора оптимальных условий концентрирования элемента использовали предложенный ранее подход, основанный на применении математической модели динамики сорбции.

Экспериментальная часть

Сорбенты. Исследовали сорбцию палладия на импрегнированных три-*n*-октиламином (ТОА) порошкообразной целлюлозе (сферические частицы 10–25 мкм) и целлюлозных фильтрах (“синяя лента”, толщиной 0,15 мм и диаметром 25 мм, фильтрующая поверхность диаметром 22 мм). Порошкообразную целлюлозу и фильтры обрабатывали раствором парафина и ТОА в гексане. Содержание азота в фазе полученных сорбентов определяли методом обратного титрования, в порошкообразном сорбенте оно составило 0,34 ммоль/г. Относительное

стандартное отклонение результатов определения азота не превышало 3%.

Растворы. Исходные растворы палладия готовили растворением точных навесок PdCl₂ в 1 М HCl. Рабочие растворы готовили разбавлением исходного непосредственно перед экспериментом. Для создания в растворах требуемой кислотности использовали соляную кислоту.

Исследование сорбции металлов. Изотермы сорбции металлов получали в статических условиях при 20°C (объем раствора 50 мл, масса сорбента 25 мг). Кинетику сорбции металлов из 0,5 М HCl исследовали при 20° методом динамических выходных кривых [24]. Раствор прокачивали через колонку с сорбентом (объем сорбента в колонке 0,064 мл; масса сорбента 20 мг; скорость пропускания раствора 3,0 мл/мин) с помощью перистальтического насоса проточно-инжекционного блока (ООО “КОРТЭК”, МИЦ “АКВИТА”, Москва).

Коэффициенты распределения и степень извлечения металлов рассчитывали по их остаточной концентрации в растворе. Для наблюдения за изменением концентрации палладия в растворе использовали радиоактивный изотоп Pd-103 ($t_{1/2} = 17,0$ дн). Содержание Pd-103 в растворе определяли с помощью низкофонового жидкостного сцинтилляционного счетчика (ЖСС) TRI-CARB 2550 TR/AB (Canberra-Packard). Величину радиоактивности рассчитывали с помощью алгоритма, включающего оптимизированное сворачивание полученного на ЖСС аппаратного спектра, и моделирование его с помощью элементарных библиотечных спектров, приведенных интерполяцией к параметру тушения пробы. Указанный алгоритм реализован в экспертном пакете программ “RadSpectraDec” [25]. Для спектральной библиотеки предварительно было снято 10 спектров раствора Pd-103/Rh-103m активностью 1000 Бк по Pd-103 с параметром тушения в интервале от 102 до 740 единиц tSIE.

Для определения радиоактивности 3 мл исследуемого раствора помещали в полиэтиленовый счетный флакон объемом 20 мл (Packard Cd 37, 60081117), где перемешивали с 10 мл сцинтилляционного коктейля ULTIMA GOLD AB эмульсионного типа на основе диизопропилнафталина. Полученные образцы выдерживали перед измерением не менее 8 ч для установления равновесия между Pd-103 и его дочерним продуктом Rh-103m. Перед проведением каждого эксперимента измеряли радиоактивность соответствующей аликвоты исходного раствора. Полученные значения активностей Pd-103 в сериях измерений корректировали с учетом поправки на распад изотопа.

Содержание палладия в растворе определяли также атомно-абсорбционным методом с использованием спектрометра КВАНТ-АФА (ООО “КОРТЭК”).

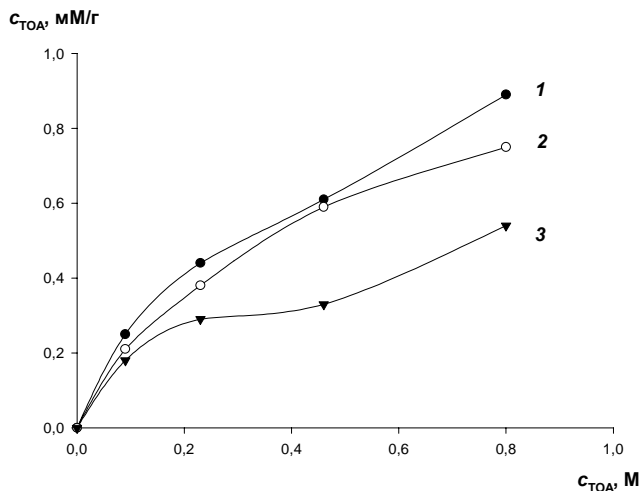


Рис. 1. Зависимость содержания три-*n*-октиламина на целлюлозных фильтрах от его концентрации в растворе (растворитель – гексан). Концентрация парафина в гексане (мас. %): 1 – 1, 2 – 5, 3 – 10

Определение механизма массопереноса и расчет физико-химических параметров сорбции. Экспериментальные и расчетные динамические выходные кривые совмещали в бипологарифмических координатах: c/c_0 (y) – время сорбции (x). По степени совпадения кривых делали вывод об адекватности модели массообмена. Расчетные кривые (зависимости относительной концентрации вещества в растворе и в фазе сорбента) получены численным решением систем дифференциальных уравнений в частных производных, включающих уравнения материального баланса и связи локальных и средних концентраций, уравнений диффузии и уравнений равновесия при заданных начальных и граничных условиях [26]. При переходе к безразмерным переменным совокупность всех кинетических кривых, описывающих изменение концентрации вещества во времени в растворе и в фазе сорбента, зависит только от двух безразмерных параметров X и T , имеющих смысл длины слоя сорбента и времени сорбции [24]:

$$X = \beta l / v = \beta / CE;$$

$$T = \beta T / \Gamma \text{ (внешнедиффузионная динамика);}$$

$$X = D \Gamma l / (r^2 v) = D \Gamma / (r^2 CE),$$

$$T = D T / r^2 \text{ (внутридиффузионная динамика),}$$

где X , l и T , – значения безразмерных и размерных длины слоя сорбента и времени сорбции для совпадающих расчетной и экспериментальной динамических выходных (кинетических) кривых; Γ (мл/мл) – коэффициент распределения сорбата; β (c^{-1}) – коэффициент массопереноса сорбата в растворе; D ($cm^2 \cdot c^{-1}$) – коэффициент диффузии сорбата внутри гранул сорбента; v (см/с) – линейная скорость потока раствора; r (см) – радиус гранул сорбента.

Результаты и их обсуждение

Получение импрегнированных фильтров. При получении импрегнированных фильтров варьировали концентрацию парафина и ТОА в гексане. Показано, что с увеличением концентрации ТОА содержание азота в сорбенте растет (рис. 1), однако при высоких концентрациях ТОА (0,46 М) рост емкости замедляется, что можно объяснить насыщением поверхности целлюлозы. С увеличением содержания парафина, наоборот, наблюдали снижение содержания азота, что связано, вероятно, с уменьшением удельной поверхности целлюлозы при заполнении ее парафином. При повышении концентрации парафина в растворе до 10% получены фильтры, фактически не пропускающие водные растворы. Для концентрирования палладия оптимально использовать фильтры, полученные обработкой бумаги 5%-м раствором парафина, содержащим 0,20–0,25 М ТОА. Показано, что пропускание через такие фильтры 500 мл соляной кислоты не приводит к снижению содержания азота.

Оптимальные условия извлечения палладия из хлоридных растворов на полученных фильтрах най-

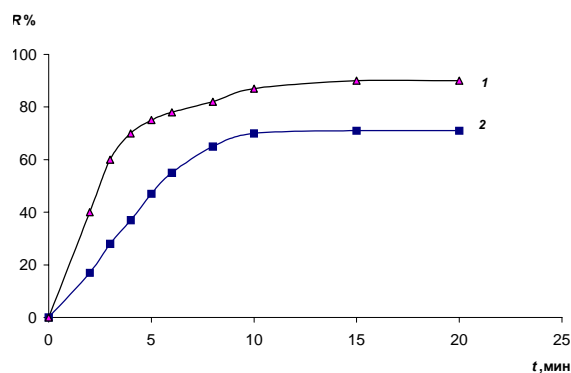


Рис. 2. Зависимость степени извлечения палладия на импрегнированной ТОА целлюлозе от времени контакта фаз $c_{HCl} = 0,5M$; $m_{сорб} = 50$ мг; $V = 50$ мл, $c_{Pd} = 2$ (1) и 4 (2) мкг/мл

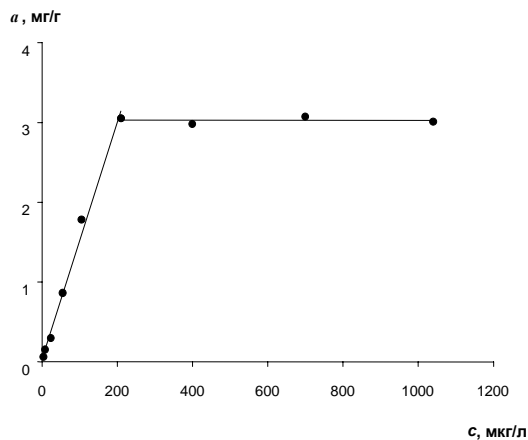


Рис. 3. Изотерма сорбции палладия на импрегнированной ТОА целлюлозе ($m_{сорб} = 25$ мг; $V = 50$ мл; $c_{HCl} = 0,5$ М; $t = 40$ мин)

Т а б л и ц а 1

Характеристики сорбции палладия в динамических условиях, рассчитанные с использованием математической модели ($R = 95\%$, $K_{\text{конц}} = 2 \cdot 10^3$)

Сорбент	$R \cdot 10^3$, см	$K_d \cdot 10^{-4}$, мл/г	$D \cdot 10^{10}$, см ² с ⁻¹	$CE_{\text{макс}}$, мин ⁻¹
Целлюлоза, импрегнированная ТОА	8,8	1,9	3,1	18,5
Пол-ДЭТА				
1,0 М НСl	3,0	1,1	8,2	64,1
0,5 М НСl	3,0	23,9	113	$13,5 \cdot 10^5$ *
ПОЛИОРГС XI-H	6,5	0,47	8,4	4,4
Sel-K-10	75	0,68	704	1,7
СВДП-5	32	0,114	12	—**
СВПЭ-5	10	0,05	16	—**

*Оценочное значение.

**Коэффициент концентрирования $2 \cdot 10^3$ не может быть достигнут.

дены нами ранее [27]. Показано, что можно количественно извлекать палладий на фильтрах из 10–100 мл 0,5 М НСl при скорости пропускания раствора 2–3 мл/мин.

Кинетика массопереноса палладия. Для оценки потенциальных возможностей нового импрегнированного сорбента исследовали сорбцию палладия в статических и динамических условиях на порошкообразной целлюлозе, обработанной ТОА.

Сорбция в статических условиях. Показано, что время контакта фаз, необходимое для установления равновесия при извлечении палладия на сорбенте из 0,5 М НСl, не превышает 20 мин (рис. 2).

Изотерма сорбции палладия описываются уравнением Ленгмюра (рис. 3). Линейный участок наблюдали при равновесной концентрации палладия, не превышающей 0,1 мкг/мл. Коэффициенты распределения палладия в этой области составили $1,4 \pm 0,5 \cdot 10^4$ мл/г.

Сорбция в динамических условиях. Если в статических условиях степень извлечения микрокомпонента определяется термодинамикой сорбции (коэффициентом распределения) и временем достижения равновесия, то в динамических условиях она определяется термодинамическими и кинетическими (диф-

фузионными) характеристиками сорбции, гидродинамическими свойствами системы и размерами частиц сорбента [26]. На рис. 4 приведены расчетные и экспериментальные динамические выходные кривые сорбции палладия на импрегнированной ТОА целлюлозе. Наблюдается удовлетворительное совпадение экспериментально полученных кривых с теоретическими, соответствующими внутридиффузионной динамике сорбции. Кинетика сорбции палладия лимитируется скоростью диффузии ионов металла в гранулах сорбента. Возможно, это связано с тем, что парафин с растворенным в нем ТОА модифицирует не только внешнюю поверхность целлюлозы, но и внутреннюю поверхность полых волокон целлюлозы, а также ее пор.

Полученные данные позволили рассчитать коэффициенты распределения палладия, коэффициенты диффузии ионов этого элемента в гранулах импрегнированной целлюлозы и максимально достижимое значение эффективности концентрирования при сорбции палладия на импрегнированной ТОА целлюлозе (табл. 1). Расчет выполнен для ограничительных параметров концентрирования – коэффициентов концентрирования $K_{\text{конц}} = 2 \cdot 10^3$ и степени извлечения

Т а б л и ц а 2

Влияние состава хлоридных растворов на степень извлечения палладия на ТОА-фильтрах $c_{Pd} = 0,1$ мкг/мл, $v = 3$ мл/мин

Состав раствора	Концентрация сопутствующего элемента в растворе, мг/мл	Степень извлечения палладия, %*
Al	10	93,3
Cu	10	94,6
Ni	10	100
	100	96,4
Fe(III)	10	99,1
Ca	10	99,0**
Na	10	95,0**
Растворы, полученные после разложения руд и пород***:		
гранита 5060	—	95,2
гранита ГП-2	—	92,8
андезибазальта	—	95,1
габбро	—	92,4
сульфидной руды G-3	—	93,5

* Определена методом радиоактивных индикаторов.
 ** Определена с использованием рентгенофлуоресцентного метода.
 *** Масса твердого образца – 1 г, объем раствора – 50 мл.

$R = 95\%$. Удовлетворительное совпадение коэффициентов распределения палладия при сорбции на импрегнированной ТОА целлюлозе, полученных в статических и динамических условиях, свидетельствует об адекватности математической модели, выбранной для описания сорбции палладия. Как видно из табл. 1, импрегнированная ТОА целлюлоза по своим потенциально достижимым в динамических условиях сорбционным свойствам уступает только сорбенту Пол-ДЭТА. Однако до сих пор не предложены способы синтеза Пол-ДЭТА в виде фильтров, а фильтры Целл-ДЭТА не обладают устойчивостью к воздействию 0,5–1,0 М HCl [28]. Поэтому использование целлюлозных фильтров, импрегнированных ТОА, для динамического концентрирования палладия из хлоридных растворов может оказаться весьма перспективным.

Извлечение палладия из растворов сложного состава. Для разработки сорбционно-спектроскопических методов определения палладия в рудах и породах необходимо исследовать извлечение этого элемента из растворов, содержащих сопутствующие элементы, прежде всего цветные металлы, так как они оказывают негативное влияние на сорбцию ПМ азотсодержащими сорбентами [5]. В табл. 2 приведена степень извлечения палладия на импрегнированных ТОА целлюлозных фильтрах из растворов Al, Cu, Fe, Ni, Ca, Na, а также из растворов, полученных после разложения руд и горных пород. Палладий практически количественно извлекается из модельных

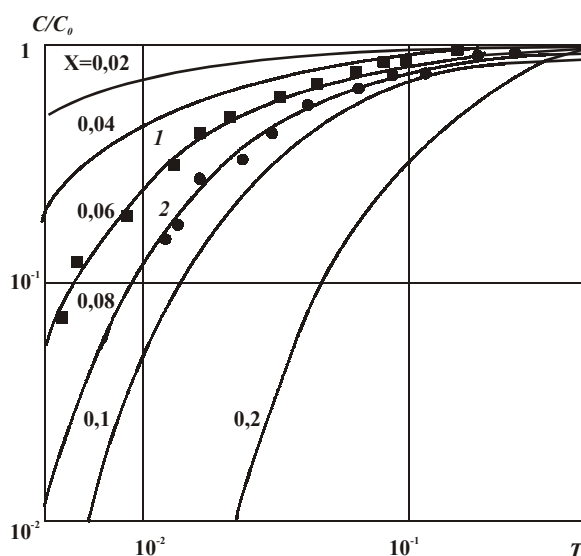


Рис. 4. Динамические выходные кривые сорбции палладия на импрегнированной ТОА целлюлозе. Теоретические кривые при внутридиффузионной кинетике и линейной изотерме сорбции обозначены сплошными линиями $m_{сорб} = 40$ мг (1) и 20 мг (2); $c_{Pd} = 0,1$ мкг/мл; $c_{HCl} = 0,5$ М; $v = 3$ мл/мин

растворов, содержащих 10^5 -кратные количества порообразующих и сопутствующих элементов, а также из растворов, полученных после кислотного разложения сульфидной руды и некоторых пород.

Авторы признательны докт. хим. наук К.И. Щекину ("ФГУП ВНИИТФА Минатома РФ") за помощь при проведении рентгенофлуоресцентного анализа и обсуждении полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко И.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. М., 1972.
2. Mustata Soyak, Latif Elci // Analytical Letters. 2000. **3**. P. 513.
3. Cantarero A., Gomez M.M., Camara C., Palacios M.A. // Anal. Chim. Acta. 1994. **296**. P. 205.
4. Ставниченко Е.Б., Кубракова И.В., Щербинина Н.И., Мясоедова Г.В., Кузьмин Н.М. // ЖАХ. 1995. **50**. С. 1243.
5. Дементьев А.В., Антокольская И.И., Мясоедова Г.В., Кузьмин Н.М. // ЖАХ. 1989. **44**. С. 2002.
6. Yoshikuni N., Kuroda R. // Fresenius'J. Anal. Chem. 1980. **303**. P. 122.
7. Kubrakova I.V., Kudinova T.F., Kuz'min N.M., Kovalev I.A., Tsysin G.I., Zolotov Yu.A. // Anal. Chim. Acta. 1996. **334**. P. 167.
8. Akser M., Wan R.Y., Miller J.D. // Solv. Extr. and Ion Exch. 1986. **4**. P. 531.
9. Веницианов Е.В., Ковалев И.А., Цизин Г.И. // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1998. Вып. **23**. С. 24.
10. Lee M.L., Toelg G., Beinrohr E., Tschoepel P. // Anal. Chim. Acta. 1993. **272**. P. 193.
11. Tikhomirova T.I., Fadeeva V.I., Kudryavtsev G.V. // Anal. Chim. Acta. 1992. **257**. P. 107.
12. Шестаков В.А., Петрухин О.М. // ЖАХ. 1987. **42**. С. 965.
13. Peraniemi S., Parkkinen J., Smolander K., Mustalahti H., Ahlgren M. // Fresenius'J. Anal. Chem. 1992. **343**. P. 292.
14. Mohammad Ali Taher, Swati Puri, R.K. Bansal, Bal Krishan Puri // Talanta. 1997. **45**. P.411.
15. Калинин Б.Ф., Плотников Р.И. // Заводск. лабор. 1996. **64**. С. 16.
16. Thomas E. Green, Stephen L. Law, William J. Cambell // Analyt. Chem. 1970. **42**. P. 1749.
17. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. // ЖАХ. 2000. **55**. С. 280.
18. Shukuro Igarashi, Atsushi Takahashi, Yasuo Ueki, Hitoshi Yamaguchi // Analyst. 2000. **125**. P. 797.
19. Швоева О.П., Трутнева Л.М., Лихонина Е.А., Саввин С.Б. // ЖАХ. 1991. **46**. С. 1301.
20. Oleschuk R.D., Chow A. // Talanta. 1998. **45**. P. 1235.
21. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. // ЖАХ. 1997. **52**. С. 247.
22. Dmitriev S.N., Shishkina T.V., Zhuravleva E.L., Chimeg J. // Anal. Chim. Acta. 1991. **243**. P. 81.
23. Kiyoshi Iwasaki // Analyt. Chim. Acta. 1979. **100**. P. 67.
24. Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред. М., 1983.
25. Kashirin I.A., Ermakov A.I., Malinovskiy S.V., Belanov S.V., Sapozhnikov Yu.A., Efimov K.M., Tikhomirov V.A., Sobolev A.I. // Applied Radiation and Isotopes. 2000. **53**. P. 303.
26. Сенявин М.М., Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н., Галкина Н.К. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М., 1972.
27. Гордеева В.П., Кочелаева Г.А., Цизин Г.И., Иванов В.М., Золотов Ю.А. // ЖАХ. 2002. **57**. С. 820.
28. Ковалев И.А. Динамическое сорбционное концентрирование платиновых металлов. Дис ... канд. хим. наук. М., 1996.

Поступила в редакцию 25.10.02

PRECONCENTRATION OF PALLADIUM ON THE CELLULOSE SORBENTS, IMPREGNATED BY TRIOCTYLAMIN

V.P. Gordeeva, A.I. Yermakov, G.I. Tsysin

(Division of Analytical Chemistry; e-mail: tsisin@analyt.chem.msu.ru)

Filters impregnated by tri-*n*-octylamin (TOA-filters) for preconcentration of palladium from chloride solutions is proposed. The thermodynamic and kinetic parameters of palladium sorption are determined. The high distribution and diffusion coefficients of palladium in the sorbent show effective extraction of element on the filter in dynamic conditions. Macrocomponents of rocks and ores did not affect the sorption of palladium on the TOA-filters.