

ГИДРОКСИД ТИТАНА КАК СОРБЕНТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПАЛЛАДИЯ(II)

Т.С. Псарева, Л.П. Тихонова, О.П. Кобулей, Т.А. Шапошникова

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина, tpsareva@ispe.kiev.ua*

Предложен метод синтеза гидрогеля диоксида титана в качестве носителя для сорбционно-каталитического теста обнаружения и полуколичественного определения микроколичеств палладия(II) в растворах. Найдены оптимальные условия для осуществления каталитического действия микроколичеств палладия(II) в реакции окисления хлорид-ионов марганцем(III) на поверхности гидрогеля титана. Высказаны предположения о составе соединений марганца(III) в используемых для модификации носителя растворах и на поверхности гидрогеля титана, а также о возможной схеме механизма каталитической реакции на поверхности носителя.

Введение

Малое содержание палладия в сырье и продуктах его переработки, его высокая стоимость определяют повышенные требования к аналитическому контролю количеств соединений палладия с минимальными пределами его обнаружения. Каталитический вариант кинетических методов анализа позволяет селективно определять соединения палладия в сложных многокомпонентных растворах с пределом обнаружения до 10^{-3} мг/л без привлечения сложной дорогостоящей аппаратуры [1, 2]. Еще более перспективным представляется сорбционно-каталитический метод, использующий каталитические реакции на поверхности твердого носителя, что позволяет разработать визуальный экспресс-тест для быстрого обнаружения микроколичеств палладия в отсутствие необходимого лабораторного обеспечения. Одной из решаемых при этом задач является выбор твердого материала в качестве сорбирующего носителя, на котором возможно осуществление каталитической реакции.

Ранее было установлено, что используемая в кинетическом методе катализируемая ионами палладия(II) реакция окисления хлорид-ионов марганцем(III) может быть определена непосредственно на угольном сорбенте после сорбции, то есть была показана принципиальная возможность разработки сорбционно-каталитического метода с применением твердого носителя [3]. Однако в указанном исследовании для определения ионов палладия применен потенциометрический метод, что требует наличие соответствующего прибора.

Цель настоящей работы состояла в исследовании и применении нового твердого носителя при разработке сорбционно-каталитического визуального экспрессного тест-метода обнаружения и полуколичественного определения микроколичеств ионов палладия. Таким носителем был выбран гидроксид титана, полученный золь-гель методом, исходя из известных его достоинств в качестве сорбента и носителя катализатора – удовлетворительной сорбционной емкости, инертности в кислых средах и устойчивости к действию сильных окислителей [4]. Это особенно важно, так как позволяет использовать его в средах с широким диапазоном кислотности в присутствии сильных окислителей, какими являются соединения марганца(III) ($E^0_{\text{Mn(III)/Mn(II)}} \geq 1,5 \text{ В}$).

Экспериментальная часть

Используемые в работе растворы реагентов готовились из точных навесок реактивов и кислот квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.», дистиллированной воды. Раствор соединения марганца(III) готовили окислением сульфата марганца(II) перманганатом в сернокислом растворе в присутствии пирофосфата калия по методике, приведенной в работе [5], концентрацию марганца(III) определяли потенциометрическим титрованием. Концентрацию палладия(II) в исследуемых растворах определяли кинетическим методом [2].

Гель гидроксида титана получали нейтрализацией золя, полученного по методике [4] раствором аммиака, отмывали дистиллированной водой до pH 3,2 и сушили на воздухе.

Модификацию твердого носителя осуществляли обработкой навески геля гидроксида титана в сернокислом растворе пирофосфата марганца(III) при перемешивании в течение 60 мин. Полученный сорбент сушили при комнатной температуре, после чего обрабатывали раствором хлорида натрия и опять сушили при комнатной температуре.

Исследования структурно-адсорбционных свойств твердого носителя проводили на приборе “NovaWin2 Quantachrome” с использованием эталонного метода дозирования фиксированного объема газа (N_2). С помощью программного обеспечения прибора были рассчитаны: $S_{уд}$ по методу Брунауэра-Еммета-Теллера, $r_{эф}$ и зависимости распределения объема пор по значениям их эффективных радиусов по методу Баррета-Джойнера-Хеленда.

Спектры поглощения растворов и спектры диффузного отражения снимали на спектрофотометре UV-2450 с приставкой для диффузного отражения ISR-240A.

Результаты и обсуждение

При выборе в качестве твердого носителя геля гидроксида титана были исследованы его структурно-адсорбционные свойства. Найдено, что удельная поверхность по методу БЕТ: $219,4 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарный адсорбционный объем пор диаметром от $17,000 \text{ \AA}$ до 3000.000 \AA по методу БДХ: $0,325911 \text{ см}^3/\text{г}$. Максимальное количество пор наблюдается при 50 \AA , (рис. 1). Из приведенных данных следует, что гель гидроксида титана представляет собой мезопористый сорбент с удовлетворительными порометрическими характеристиками.

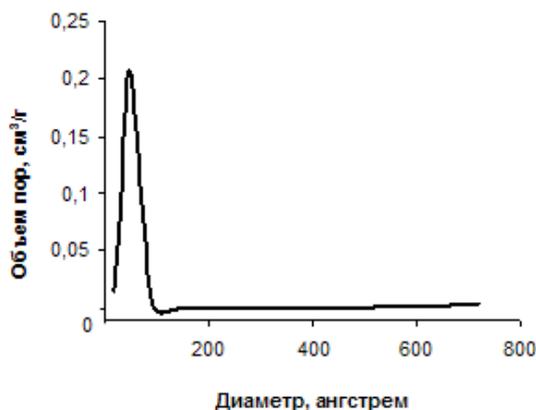


Рис. 1. Кривая распределение объема пор по размерам для геля гидроксида титана.

Для исследования сорбции марганца(III) необходимо знание состояния его ионов в растворе. Известно [6, 7], что в сернокислых растворах марганец(III) существует

преимущественно в виде гексааква- и моногидроксопентааква-комплексов, ($\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$), с преобладанием последнего. Спектр таких растворов содержит в видимой области широкую полосу с максимумом 480–520 нм, отнесенную к d-d переходу, интенсивность которой зависит от степени искажения симметрии октаэдрического комплекса марганца(III). В водных растворах синтезированной отдельно соли пирофосфата марганца(III) высота полосы d-d перехода значительно ниже [7], так как присоединение двух или трех бидентатных хелатных пирофосфатных лигандов снимает искажение октаэдра. Спектры сернокислого раствора марганца(III), приготовленного по методу, указанному в работе [7], и раствора, используемого в настоящем исследовании, с одинаковой концентрацией марганца(III) отличаются незначительно, (рис. 2). Это дает основание предполагать, что соединения марганца(III) в обоих растворах имеют близкую структуру. Определенная стабилизация марганца(III) в присутствии пирофосфата, позволяющая достаточно существенно снизить кислотность среды, возможно, объясняется вхождением пирофосфат-ионов во внешнюю сферу комплекса.

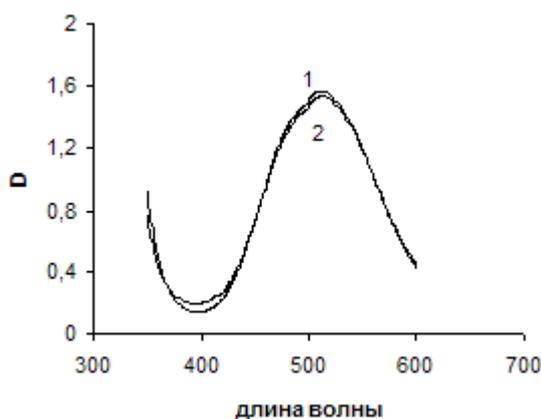


Рис. 2. Спектры марганца(III) в растворах: 1– сернокислый раствор марганца (III) ; 2 – раствор марганца (III) в смеси серной кислоты в присутствии пирофосфат-ионов. Концентрации: 0,046 моль/л $\text{Mn}(\text{III})$, 1,5 моль/л H_2SO_4 , 0,5 моль/л $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Сорбционные свойства гидрогеля титана по отношению к комплексным катионам марганца(III) изучали на основании кинетических кривых и изотерм сорбции, (рис. 3). Известно, что любые поверхностные процессы (комплексообразование, осаждение и ионный обмен с внешними функциональными группами) характеризуются быстрой кинетикой. Напротив, диффузия сорбирующихся ионов вглубь зерна сорбента или топохимические превращения требуют более длительного времени для установления равновесия. Исходя из полученной нами кинетической зависимости видно, что, вероятнее всего, происходит ионообменное замещение катионов водорода в OH-группах на положительно заряженные комплексы марганца(III). Изотерму сорбции снимали при $\text{pH} = 0,63$, то есть в условиях стабильного существования пирофосфата марганца в растворе. Несмотря на достаточно высокую кислотность раствора, гидрогель титана имеет удовлетворительные величины сорбционной емкости. Вид изотермы подтверждает мезопористый характер сорбента, на котором достаточно равномерно распределяются частицы сорбата. Марганец(III) прочно связан с поверхностью сорбента, при промывании его водой в растворе не обнаруживается. Спектр отражения высушенного модифицированного геля не изменяется.

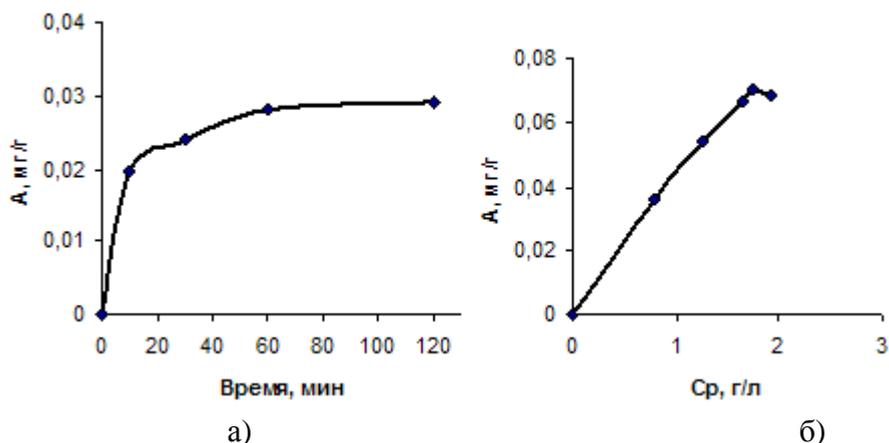


Рис. 3. Кинетика (а) и изотерма (б) сорбции Mn(III) из раствора пирофосфата марганца.

На обработанный марганцем и высушенный гель гидроксида титана наносили хлорид-ион путем обработки его в растворе хлорида натрия (компонент индикаторной реакции) и высушивали его при комнатной температуре. Полученный таким образом носитель может храниться более 30 сут. без изменения свойств, что важно при использовании его в аналитических тест-методах.

Предположения о состоянии марганца(III) на поверхности геля гидроксида титана были сделаны на основе анализа спектров растворов марганца(III), содержащих как пирофосфат, так и хлорид-ионы. В спектре пирофосфатно-сернокислого раствора соединения марганца (III), помимо полосы d-d перехода в видимой области, имеется полоса переноса заряда, по-видимому, с кислорода гидроксо-лиганда на ион металла. В присутствии хлорид-ионов в том же растворе интенсивность полосы d-d перехода в видимой области спектра существенно уменьшается и изменяется вид полосы переноса заряда в ультрафиолетовой области, (рис. 4), интенсивность которой увеличивается при увеличении концентрации хлорид-ионов.

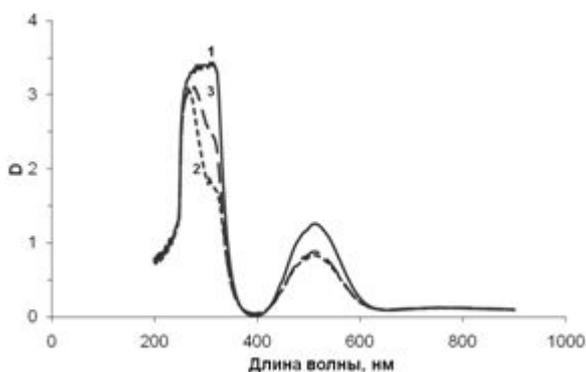


Рис. 4. Спектры растворов соединений марганца (III) в растворах 1 – раствор (1), содержащий: Mn(III) 0,053 моль/л в присутствии 0,5 моль/л $K_4P_2O_7$ и 0,3 моль/л H_2SO_4 ; 2 – раствор (1), содержащий 0,4 моль/л NaCl; 3 – раствор (1), содержащий 0,8 моль/л NaCl.

Положение и вид полосы переноса заряда характерен для монохлоридного комплекса [8], а уменьшение интенсивности полосы d-d перехода может свидетельствовать об уменьшении искажения октаэдра за счет присоединения хлорид-иона к комплексу марганца(III) в транс-положение к гидроксо-лиганду. Необходимо отметить, что каталитическое действие палладия(II) в реакции окисления хлорид-ионов марганцем(III) в растворе, содержащим пирофосфат-ионы, проявляется только

достаточной концентрации серной кислоты, т.е. активной формой марганца(III) является его аквакомплексы и, вероятно, его монохлоридная форма. Аналогичное явление было отмечено и при исследовании каталитических свойств соединений рутения(III,IV) в реакции окисления *n*-бензохинона марганцем(III) в присутствии пирофосфат-ионов [9].

О взаимодействии носителя с компонентами индикаторной реакции можно судить по спектрам отражения, снятым на разных стадиях обработки твердого носителя геля гидроксида титана компонентами каталитической реакции. Аналогом оптической плотности комплекса, иммобилизованного на твердом носителе, является функция Кубелки–Мунка:

$$F = (1-R)^2/2R,$$

где *R* – коэффициент диффузного отражения. Спектры отражения модифицированного геля TiO₂, обработанные по функции Кубелки–Мунка, приведены на рис. 5. Показанные спектры отражения модифицированного геля TiO₂, обработанные по функции Кубелки–Мунка, соответствуют состоянию марганца(III) на его поверхности в виде комплекса, содержащего хлоридный лиганд: интенсивность широкой полосы в видимой области увеличивается в присутствии хлорид-ионов.

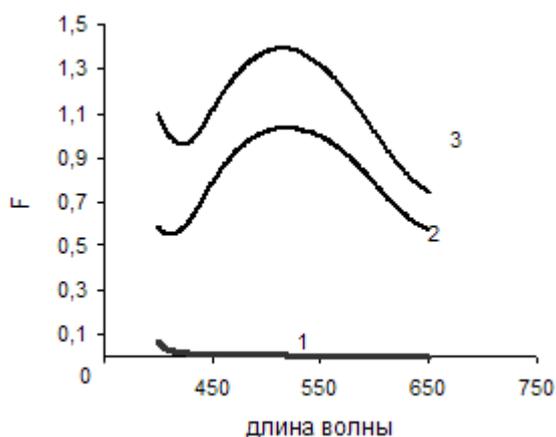


Рис. 5. Спектры диффузного отражения носителя: 1– гель гидроксида титана без обработки; 2 – после обработки раствором марганца (III); 3 – после обработки раствором марганца (III) и раствором хлорида натрия.

Для установления механизма каталитической реакции на поверхности носителя необходимо было выяснить возможность сорбционного взаимодействия хлорида палладия(II) с модифицированным носителем. Изменение концентрации хлорида палладия(II) в растворе в присутствии модифицированного сорбента в статических условиях контролировали, определяя концентрацию палладия кинетическим методом через фиксированные промежутки времени. Результаты исследования представлены в табл. 1, из которой видно, что в течение суток сорбция микроколичеств палладия(II) модифицированным гелем гидроксида титана не наблюдается, то есть он участвует только как катализатор в реакции на поверхности носителя, его концентрация в растворе практически не изменяется.

Для предположений о механизме катализа соединениями палладия(II) реакции с компонентами, нанесенными на поверхность гидрогеля оксида титана, было учтено состояние марганца(III) на поверхности, (рис. 5), и принята во внимание схема механизма соответствующей каталитической реакции в растворе. Экспериментально показано [10], что механизм каталитической реакции в растворе включает образование

промежуточных соединений между монохлоридными комплексами марганца(III) и тетрахлоридом палладия(II). В этих соединениях хлорид играет роль мостика для последующего переноса атомов хлора от соединений марганца(III) к тетрахлориду палладия(II) с образованием гексахлорида палладия(IV). Гексахлорид палладия(IV) распадается в результате внутрикомплексного перераспределения электронной плотности с образованием тетрахлорида палладия(II) и молекулярного хлора. Схема реакции может быть представлена следующим образом (все лиганды, кроме хлорида, опущены):

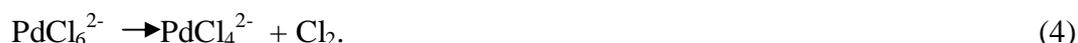
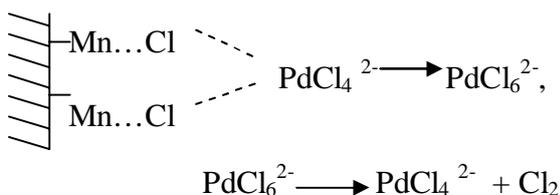


Таблица 1. Изменение во времени концентрации хлорида палладия(II) в растворе (исходная концентрация 1 мг/л) в присутствии модифицированного носителя

Время	15 мин	30 мин	5 мин	60 мин	6 час	24 час
Концентрация Pd(II), мг/л	0,89	0,85	0,89	0,94	0,95	0,98

Сорбция комплекса марганца(III) возможна за счет обмена поверхностных атомов водорода на марганец(III), при этом может достигаться сближение на поверхности молекул MnCl^{2+} и ослабление связи $\text{Mn(III)}\dots\text{Cl}$, что позволяет катализатору образовывать промежуточное соединение с хлоридными мостиками и далее участвовать в окислительно-восстановительном процессе, как показано на предлагаемой условной схеме:



Такая схема согласуется со схемой каталитического действия хлорида палладия(II) в растворе (уравнения (1) – (4)), выделение свободного хлора было зафиксировано. Марганец (III) восстанавливается до двухвалентного, и образцы сорбента с нанесенными компонентами реакции обесцвечиваются. Скорость реакции пропорциональна времени обесцвечивания и зависит от концентрации ионов палладия(II) в растворе. В табл. 2 приведена зависимость времени полного обесцвечивания обработанного компонентами реакции гидрогеля диоксида титана от концентрации палладия(II) в растворе.

Приведенная зависимость времени полного обесцвечивания сорбента от концентрации палладия(II), как и зависимость между изменением окраски носителей в фиксированный момент времени и концентрацией палладия(II), могут быть положены в основу разработки каталитического тест-метода обнаружения микроколичеств ионов палладия в растворах.

Таблица 2. Влияние концентрации палладия(II) в растворе на время полного обесцвечивания модифицированного сорбента (твердого носителя)

Концентрация Pd, мкг	Время обесцвечивания, мин
0,008	140
0,01	120
0,05	110
0,1	90

Выводы

Предложен новый твердый носитель для сорбционно-каталитических методов анализа – гидрогель диоксида титана. Разработан метод синтеза гидрогеля диоксида титана, используемого в качестве носителя для сорбционно-каталитического теста обнаружения и полуколичественного определения микроколичеств палладия(II) в растворах. Найдены оптимальные условия для осуществления каталитического действия микроколичеств палладия(II) в реакции окисления хлорид-ионов марганцем(III) на поверхности гидрогеля титана: способ модификации геля и составы используемых растворов.

Высказаны предположения о составе соединений марганца(III) в используемых для модификации носителя растворах и на поверхности гидрогеля титана, а также о возможной схеме механизма каталитической реакции на поверхности носителя. Показана принципиальная возможность полуколичественного сорбционно-каталитического определения палладия(II) до 0,01 мг/л в растворе на гидрогеле титана по времени обесцвечивания окраски и/или по интенсивности его окрашивания в фиксированный момент времени.

Авторы благодарят Украинский научно-технологический центр за поддержку работы в рамках проекта № 4819.

Литература

1. Яцимирский К.Б., Тихонова Л.П., Борковец С.Н. Каталитическое определение палладия на основе реакции окисления хлорид-иона марганцем (III) // Журн. аналит. химии. – 1976. – Т.31, №2. – С. 339–342.
2. Тихонова Л.П., Гончарик В.П., Кожара Л.И., Сварковская И.П. Возможности кинетического метода определения палладия // Журн. аналит. химии. – 1991. – Т. 46, № 10. – С. 2009–2013.
3. Тихонова Л.П., Сварковская И.П., Тарасенко Ю.А., Любчик С.Б., Фонсека И. Сорбционно-каталитическое определение микроколичеств палладия и его химического состояния на поверхности углеродных адсорбентов // Методы и объекты хим. анализа. – 2006. – Т. 1, № 1, – С. 61–67.
4. Горощенко Я.Г. Химия титана. – Киев: Наукова думка, 1979. – 415 с.
5. Lingane J.J., Karplus R. // Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. – 1946. – V. 18. – P. 191.
6. Davies G. Some aspects of the chemistry of manganese(III) in aqueous solution. // Coord. Chem. Rev. – 1969. – N 4. – P. 199–224.
7. Яцимирский К.Б., Тихонова Л.П., Гончарик В.П. О состоянии марганца(III) в растворах хлорной и серной кислот // Журн. неорганической химии. – 1972. – Т. 18, № 5. – С. 1248–1251.
8. Тихонова Л.П., Гончарик В.П., Иващенко Т.С. Комплексообразование марганца(III) с хлорид-ионами в присутствии перхлорат-ионов // Журн. неорганической химии. – 1980. – Т. 25, № 10. – С. 2720–2724.

9. Мюллер Х., Яцимирский К.Б., Тихонова Л.П., Борковец С.Н. Определение рутения кинетическим методом по реакции окисления п-хинона пирофосфатом марганца(III) // Журн. аналит. химии. – 1973. – Т. 28, № 10. – С. 2012–2016.
10. Тихонова Л.П., Борковец С.Н. Кинетика и механизм реакции окисления хлорид-ионов марганцем(III), катализируемой палладием(II) // Журн. неорган. хими. – 1978. – Т. 23, № 11. – С. 3039–3045.

ГІДРОКСИД ТИТАНУ ЯК СОРБЕНТ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ ПАЛАДІЮ(II)

Т.С. Псарева, Л.П. Тіхонова, О.П. Кобулей, Т.А. Шапошникова

*Інститут сорбції і проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна*

Запропоновано метод синтезу гідрогелю діоксиду титану як носія для сорбційно-каталітичного тесту виявлення і напівкількісного визначення мікрокількостей паладію(II) в розчинах. Знайдені оптимальні умови для здійснення каталітичної дії мікрокількостей паладію(II) в реакції окиснення хлориду-іонів марганцем(III) на поверхні гідрогелю титану. Висловлені припущення про склад з'єднань марганцю(III) у використовуваних для модифікації носія в розчинах і на поверхні гідрогелю титану, а також про можливу схему механізму каталітичної реакції на поверхні носія.

TITANIUM HYDROXIDE AS A SORBENT FOR DETERMINATION OF PALLADIUM(II) MICROQUANTITIES

T.S. Psareva, L.P. Tikhonova, O.P. Kobuley, T.A. Shaposhnikova

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

A method of synthesis of titanium hydroxide hydrogel in the capacity of transmitter for sorption catalytic test determination and semiquantitative determination of palladium (II) microquantity in solution was proposed. An optimal condition for realization the catalytic effect of microquantity of palladium (II) in reaction of oxidation of chloride-ion by manganese (III) on the surface of titanium hydrogel was found. The propositions are given about composition of manganese (III) compound in solution used for transmitter modification and on the surface of titanium hydrogel, as well about potential scheme of the mechanism of catalytic reaction on the transmitter surface.