

УДК 543:253

## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Pd(II) ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ХЛОРФЕНІЛ-ФУРАН-2-КАРБАЛЬДЕГІДОКСИМІВ

П. Ридчук, О. Тимошук, М. Ханас

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: peter\_rydchuk@yahoo.com*

Як новий аналітичний реагент для вольтамперометричного визначення Pd(II) запропоновано 5-(4-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегідоксим. Розроблено методику вольтамперометричного визначення Pd(II) за зниженням катодного піка органічного реагента, розраховано метрологічні характеристики розробленої методики та визначено максимально допустимі концентраційні надлишки йонів супутніх металів.

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

Широке застосування паладію в різних галузях промисловості потребує аналітичного контролю його вмісту у разі як виробництва різного роду продукції, так і утилізації та повторної переробки відпрацьованої сировини, що, відповідно, дає змогу економити кошти на купівлі коштовних металів, покладів яких немає в Україні. Згідно з літературними даними, у відповідних лабораторіях аналітичний контроль проводять за допомогою сучасних різновидів атомно-абсорбційного аналізу: електротермічної атомізації [1–3] чи індуктивно-зв'язаної плазми [4–6]. Висока вартість аналізу зазначеними методами може зробити нерентабельним аналіз відпрацьованої сировини. Значну перевагу мають сучасні різновиди вольтамперометрії, оскільки їхнє використання дає змогу на один–два порядки знизити вартість виконання аналізу. Додатково ліпшити хіміко-аналітичні характеристики вольтамперометричних методик можна завдяки використанню селективних органічних реагентів. Для паладію таким класом органічних реагентів є оксими, серед яких особливий інтерес становлять похідні фурану. Тому нашою метою було розроблення методики вольтамперометричного визначення паладію з використанням 5-(4-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегідоксиму (ФОП-п). Цей органічний реагент та його *орто*-заміщений ізомер 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегідоксим (ФОП-о) виявилися перспективними для вольтамперометричного визначення інших платинових металів (Rh(III) [7], Ru(IV) [8], Ir(IV) [9]) на підставі принципово інших аналітичних ефектів. Тому дослідження умов вольтамперометричного визначення Pd(II) може довести можливість одночасного визначення кількох платиноідів за сумісної наявності. Вирішення такого завдання є актуальним для аналітичної хімії, оскільки кількість подібних методик дуже обмежена.

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 краплинний, електрод порівняння – насичений каломелевий, допоміжний електрод – платиновий). Розчинений кисень з досліджуваних розчинів усували барботуванням очищеного аргону впродовж 15 хв.

Вимірювання і контроль кислотності середовища виконували 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); CH<sub>3</sub>COOH та NaOH (рН 3,5 – 7,0); NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O та HCl (рН 7,0 – 10,0) залежно від завдання експерименту.

Оптичну густина розчинів вимірювали на спектрофотометрі ULAB 108 UV, у кюветах з  $l = 1,0$  см.

Вихідний розчин паладію(II) готували згідно з методикою [10] та зберігали в середовищі 3 М HCl. Робочі розчини Pd(II) меншої концентрації готували розведенням точної аліквоти вихідного розчину в 1 М хлоридній кислоті. Порівняння електронних спектрів поглинання одержаних нами розчинів Pd(II) (рис. 1) зі спектрами та розрахованими значеннями молярних коефіцієнтів, наведеними в працях [11, 12], підтвердило, що домінуючою формою Pd(II) є йон  $[PdCl_4]^{2-}$ .

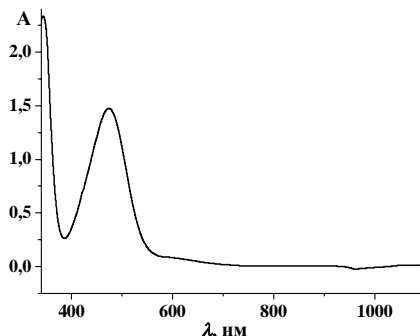


Рис. 1. Електронний спектр поглинання хлоридного розчину Pd(II)  
( $C_{Pd(II)} = 9,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{HCl} = 3,0$  моль/л,  $l = 1,0$  см).

Розчини 5-(4-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегідоксиму (ФОП-п) готували розчиненням точної наважки попередньо перекристалізованого реагента в етиловому спирті.

За наявності досліджуваного ФОП-п у розчинах Pd(II) простежується утворення нерозчинного у воді дрібнодисперсного Pd(II) 5-(4-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегідоксимату, аналогічно як описано в попередній нашій праці [13] у випадку його ізомера 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегідоксиму. Утворена комплексна сполука паладію(II) фактично утворює стабільні колоїдні розчини, оскільки витримування таких розчинів упродовж двох годин за кімнатної температури не спричиняє випадання осаду. Крім того, для розчинів паладій(II) 5-(4-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегідоксиматів також характерна опалесценція, що теж підтверджує перебування утвореного оксимату в колоїдному стані. Хоча обидва 4-хлорфеніл-фуран-2-карбальдегідоксими швидко утворюють відповідні оксिमати паладію, проте ФОП-п практично миттєво утворює комплексну сполуку. У випадку ж ФОП-о потрібно ~ 5 с, залежно від кислотності середовища.

Імовірно, ця незначна різниця у швидкості комплексоутворення пов'язана з просторовим ефектом, спричиненим *орто*-положенням хлору.

Очевидно, що схожість будови досліджуваних оксимів забезпечує подібність їхніх хіміко-аналітичних властивостей. Тому на вольтамперограмах розчинів ФОП-п (аналогічно як і ФОП-о) за наявності Pd(II) теж не простежуються нові катодні піки, а лише видно зменшення висоти піка відновлення ФОП-п (рис. 2). Саме цей ефект ми досліджували з метою аналітичного застосування.

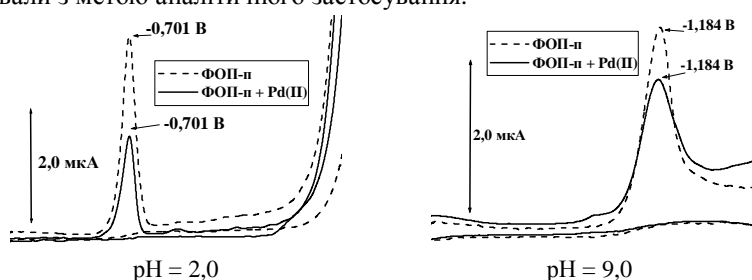


Рис. 2. Вольтамперограми розчинів ФОП-п без та за наявності Pd(II) ( $C_{Pd(II)} = 1,9 \cdot 10^{-5}$  М,  $C_{ФОП-п} = 5,0 \cdot 10^{-5}$  М,  $V = 1,0$  В/с,  $\mu = 0,32$  М).

Зниження піків відновлення ФОП-п за наявності в розчині Pd(II) простежується в усьому досліджуваному інтервалі кислотності середовища (рис. 3, а), аналогічно як це спостерігалось і для ФОП-о [13]. Потенціали піків ФОП-п без та за наявності в розчині Pd(II) є близькі і з практично однаковими значеннями кутових коефіцієнтів зміщуються в катодну ділянку зі зниженням кислотності середовища (див. рис. 3, б). Це додатково підтверджує наше припущення, що за наявності йонів Pd(II) у розчинах хлорфеніл-фуран-2-карбальдегідоксимів на вольтамперограмах простежується пік непрореагованого оксиму.

Як бачимо з рис. 3, а, максимальне зниження висоти піка ФОП-п за наявності Pd(II) спостерігають при pH 1,0, тому саме за цього значення pH розчину ми досліджували можливість вольтамперометричного визначення Pd(II), оскільки розроблена за цих умов методика потенційно матиме ліпші метрологічні характеристики.

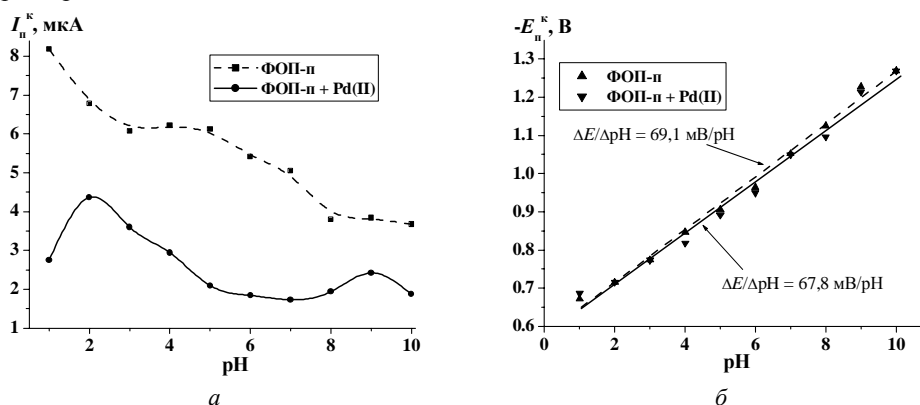


Рис. 3. Залежність вольтамперних характеристик катодного піка ФОП-п без та за наявності в розчині Pd(II): а – струм піка, б – потенціал піка ( $C_{Pd(II)} = 1,9 \cdot 10^{-5}$  М,  $C_{ФОП-п} = 5,0 \cdot 10^{-5}$  М,  $\mu = 0,32$  М,  $V = 1,0$  В/с).

У випадку ФОП-о відносно зменшення піка оксиму практично однакове в широкому інтервалі кислотності середовища (рН 1,0–5,0), тому прецизійний контроль рН не обов'язковий.

У попередніх дослідженнях [14], ми з'ясували, що природа катодних піків хлорфеніл-фуран-2-карбальдегідоксимів є адсорбційною, тому збільшення швидкості накладання напруги поляризації позитивно впливає на метрологічні характеристики методики визначення Pd(II). Вимірювання висоти піка ФОП-п за великих значень швидкості накладання напруги поляризації дає змогу, по-перше, визначати менші кількості Pd(II), оскільки різниця висоти піків помітніша (рис. 4), а по-друге, у разі визначення значних кількостей Pd(II), коли концентрація непрореагованого ФОП-п у розчині низька, пік ФОП-п вищий, і точність вимірювання аналітичного сигналу ліпша.

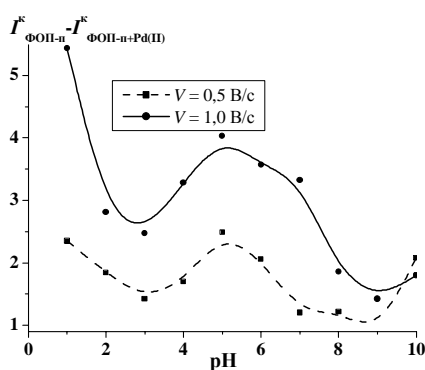


Рис. 4. Зниження катодного піка ФОП-п за наявності Pd(II) та різної швидкості накладання напруги поляризації ( $C_{Pd(II)} = 1,9 \cdot 10^{-5}$  М,  $C_{ФОП-п} = 5,0 \cdot 10^{-5}$  М,  $\mu = 0,32$  М).

Ми досліджували можливість вольтамперометричного визначення Pd(II) за зниженням піка ФОП-п у разі швидкості накладання напруги поляризації 1,0 В/с, оскільки подальше її збільшення неможливе через інструментальні обмеження приладу (обмеження у вимірюванні висоти піка). Згідно рис. 4, для вольтамперометричного визначення Pd(II) найбільш оптимальне рН 1,0, оскільки за цього рН зменшення висоти піка ФОП-п за наявності паладію(II) є максимальним.

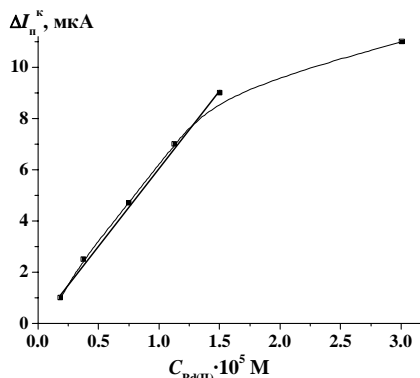


Рис. 5. Градуирований графік вольтамперометричного визначення Pd(II) за зниженням катодного піка ФОП-п ( $C_{ФОП-п} = 5,0 \cdot 10^{-5}$  М, рН 1,0,  $V = 1,0$ ,  $\mu = 0,32$  М).

З'ясувавши оптимальні умови розробки вольтамперометричної методики визначення Pd(II), ми встановили межі визначуваних концентрацій Pd(II). Як видно з рис. 5, запропонована нами методика дає змогу визначати паладій в межах більш ніж одного концентраційного порядку.

За метрологічними характеристиками (табл. 1) запропонована нами методика не поступається сучасним методикам визначення Pd(II) [12].

Таблиця 1

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

Межі лінійної залежності, моль/л	$2,0 \times 10^{-6} - 3,0 \times 10^{-5}$
Рівняння градуированого графіка	$\Delta I_{\text{п}}^k = 0,082 + 6,026 \times 10^5 C_{\text{Pd(II)}}$
Коефіцієнт кореляції R	0,9987
Нижня межа визначення $C_{\text{п}}$ , моль/л	$1,7 \times 10^{-6}$

*Методика вольтамперометричного визначення Pd(II) за зменшенням катодного піка ФОП-п.* У хімічну склянку об'ємом 40 мл вносять аликвоту досліджуваного розчину, що містить 5,3 – 80 мкг Pd(II), додають 2,0 мл 4 М NaCl та 3,0 мл  $8,0 \cdot 10^{-4}$  М спиртового розчину ФОП-п. Після цього, використовуючи 1 М розчини HCl та NaOH, доводять рН аналізованого розчину до 1,0. Далі розчин переносять в електролітичну комірку і барботують очищеним аргонном упродовж 15 хв. Вольтамперограму знімають у діапазоні потенціалів від 0 до -2,0 В за швидкості накладання напруги поляризації 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) у розчині визначають способом добавок чи градуированого графіка.

Під час дослідження селективності розробленої методики щодо йонів супутніх металів ми з'ясували, що вольтамперометричне визначення Pd(II) з використанням ФОП-п можливе за значних концентраційних надлишків неблагородних металів, вплив яких полягає у зменшенні піка ФОП-п, можливо, також у зв'язку з утворенням комплексних сполук. Винятком є йони Cd(II), піки відновлення якого за значних концентраційних надлишків частково накладаються на пік ФОП-п. Щодо йонів платинових металів, то суть їхнього заважаючого впливу полягає у збільшенні піка ФОП-п. Причиною такого ефекту може бути каталітичний вплив іонів платиноїдів на електрохімічне відновлення оксиму. Дані щодо селективності розробленої методики вольтамперометричного визначення Pd(II) наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Максимально допустимі концентраційні надлишки йонів супутніх металів для вольтамперометричного визначення Pd(II) за допомогою ФОП-п ( $C_{\text{Pd(II)}} = 1,0 \cdot 10^{-5}$  М,  $C_{\text{ФОП-п}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$  М, рН = 1,0,  $\mu = 0,32$  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)	1:50	Pt(IV)	1:10
Cd(II)	1:10	Rh(III)	1:5
Zn(II)	1:50	Ir(IV)	1:10
Fe(III)	1:30	Ru(IV)	1:5
Mn(II)	1:30	Os(IV)	1:5

Описана методика вольтамперометричного визначення Pd(II) за допомогою ФОП-п має хорошу чутливість та селективність визначення і достатньо широкий інтервал визначуваних концентрацій. Додатковою перевагою розробленої методики є доступність аналітичного обладнання та простота визначення. За метрологічними характеристиками та селективністю визначення розроблена методика схожа з методикою визначення Pd(II) за зниженням піка ФОП-о [13]. Щоправда суттєвою перевагою вольтамперометричного визначення паладію з використанням ФОП-о є те, що не потрібно точно контролювати рН розчину (як у разі застосування ФОП-п), а це суттєво спрощує методику експерименту.

1. *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.
2. *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.
3. *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.
4. *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.
5. *Дьячкова А. В., Малютина Т. М., Алексеева Т. Ю.* и др. 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.
6. *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.
7. *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.
8. *Харчук Р. В., Ридчук П. В., Скоропад М. І.* 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегід оксим – новий реагент для вольтамперометричного визначення рутенію // “Сучасні проблеми хімії”: Зб. тез доповідей Восьмої всеукраїнської конференції студентів та аспірантів. Київ, 21–23 травня 2007 р. К., 2007. С. 180.
9. *Харчук Р. В., Тимошук О. С.* Вольтамперометричне визначення Ir(IV) за допомогою 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегід оксиму // Методи та об’єкти хімічного аналізу. 2011. Т. 6. № 4. С. 241–246.
10. Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т. Т. 5 / Пер. с нем. Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. 360 с., ил.

11. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1974. 192 с.
12. Золотов Ю. А., Варшал Г. М., Иванов В. М. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сб. обзорных статей. М.: Едиториал УРСС, 2003. 592 с.
13. Ридчук П., Кондратева О., Тимошук О., Семеншин Д. Вольтамперометричне визначення Pd(II) з використанням 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегідоксиму // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 2014. Вип. 55. Ч. 1. С. 283–290.
14. Ридчук П. В. Вольтамперометрія Rh(III) в присутності органічних реагентів: дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2013.

## VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF Pd(II) WITH THE USE OF CHLOROPHENYL-FURAN-2-CARBALDEHYDEOXIMES

P. Rydchuk, O. Tymoshuk, M. Khanas

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: peter\_rydchuk@yahoo.com*

The possibility of Pd(II) voltammetric determination using the decrease of cathode peaks of furan-oxime derivatives, viz. 5-(4-chlorophenyl)-furan-2-carbaldehydeoxime and 5-(2-chlorophenyl)-furan-2-carbaldehydeoxime, has been shown. Both reagents form nonsoluble and non electroactive in aqueous solutions fine-dispersed light scattering palladium(II) oximates. Pd compounds with 5-(4-chlorophenyl)-furan-2-carbaldehydeoxime and 5-(2-chlorophenyl)-furan-2-carbaldehydeoxime are formed in a wide range of media acidity, viz. from pH = 1.0 to pH = 10.0. Calculated limits of quantification for Pd(II) for the methods with 5-(4-chlorophenyl)-furan-2-carbaldehydeoxime and 5-(2-chlorophenyl)-furan-2-carbaldehydeoxime are  $1.7 \times 10^{-6}$  M and  $1.5 \times 10^{-6}$  M respectively. The linearity ranges for both reagents are similar and equal  $2.0 \times 10^{-6}$  –  $3.0 \times 10^{-5}$  M. The structural similarity of the explored furan-oxime derivatives resulted in the same selectivity towards heavy metals cations, that is why in the case of both techniques considerable concentration excesses of heavy metals do not interfere with Pd(II) voltammetric determination. The determination of palladium using the decrease of cathode peaks of 5-(2-chlorophenyl)-furan-2-carbaldehydeoxime is more convenient since this analytical signal is practically identical in a wide pH range. Therefore, in contrast to 5-(4-chlorophenyl)-furan-2-carbaldehydeoxime, the accurate control of media acidity is not necessary.

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

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2014  
Прийнята до друку 30.12.2014