

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ С ХЛОРИДОМ ОЛОВА В ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ

Т. Н. Симонова, Е. С. Гонтарь, В. А. Дубровина

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»

Поступила в редакцию 15.05.2017 г.

Аннотация. Предложена альтернативная методика экстракционно-фотометрического определения платины с хлоридом олова с предварительной экстракцией комплекса водорастворимыми спиртами и полиэтиленгликолем в присутствии высаливателя сульфата аммония. Относительное стандартное отклонение не превышает 0.02, продолжительность определения составляет 30 мин. Методика апробирована на промышленных отходах, конденсаторном концентрате.

Ключевые слова: платина, хлорид олова, двухфазные водные системы.

Abstract. The alternative method for extraction-photometric determination of platinum with stannous chloride after preliminary extraction of the complex with water-soluble alcohols and polyethylene glycol in the presence of ammonium sulfate was proposed. The relative standard deviation does not exceed 0.02, the duration of analysis is 30 min. The method was approved on industrial waste, condenser concentrate.

Keywords: platinum, stannous chloride, two-phase water systems.

Определение содержания платины в промышленных отходах и продуктах их переработки является важной аналитической задачей для контроля извлечения аналита из сложного и непостоянного по составу вторичного сырья. Наибольшее распространение получили методы атомной абсорбции и молекулярной абсорбционной спектрофотометрии, отличающейся простотой, широким интервалом определяемых концентраций, применением доступного дешевого оборудования [1]. Для спектрофотометрического определения платины в отработанном алюминиевом катализаторе и катодном шламе ГОСТ рекомендует наряду с атомно-абсорбционным спектрофотометрический метод определения аналита с хлоридом олова при массовой доле 0.1-0.5% [2]. Для повышения чувствительности и избирательности определения платины в промышленных отходах используют предварительное экстракционное отделение оловохлоридного комплекса от мешающих элементов [1]. При выборе экстрагентов наряду с полной

извлечения, экономичностью учитывают их опасность. В соответствии с принципами «зеленой» экстракции снижение опасности экстрагентов представляет интерес для аналитических лабораторий [3, 4]. Опасность экстрагента можно снизить использованием водорастворимых спиртов, кетонов, негорючих, нелетучих полимеров в присутствии высаливателя. Водорастворимые спирты в этих условиях насыщены водой и летучесть их уменьшается. В литературе описана экстракция хлоридных и оловохлоридных комплексов платины с применением водорастворимых экстрагентов [5, 6]. В работе китайских ученых предложена система n -пропиловый спирт – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O для группового извлечения анионных комплексов платиновых металлов с SnCl_2 и отделения от других элементов [5].

Нами показана эффективность применения двухфазных водных систем (ДВС) для экстракционно-фотометрического определения платины на основе экстракции оловохлоридного комплекса различными водорастворимыми экстрагентами [7].

Цель данной работы – исследование механизма экстракции оловохлоридного комплекса платины(IV) водорастворимыми экстрагентами и разработка на этой основе альтернативной методики определения аналита в промышленных отходах, соответствующей принципам «зеленой» экстракции.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использовали этанол, изопропанол (х.ч.), полиэтиленгликоли ПЭГ-2000, (AppliChemGmbH), ПЭГ-115 (Реахим); $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl (х.ч.), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.). Исходный раствор платины(IV) готовили растворением 0,1000 г металлической платины в 10 см³ смеси (3:1) HCl и HNO₃ при нагревании и выпаривали досуха. К остатку прибавляли 5 см³ концентрированной HCl и 0,1 г NaCl и выпаривали до влажного остатка. Остаток растворяли в 20 см³ раствора HCl (1:1) и доводили объем раствора разбавленной (1:10) HCl до 100 см³. Растворы платины(IV) с меньшими концентрациями готовили разбавлением исходных растворов HCl, разбавленной (1:10).

Спектрофотометрические измерения проводили на фотоколориметре КФК-3, атомно-абсорбционные – на спектрофотометре «Сатурн-3» по резонансной линии 265.9 нм в воздушно-ацетиленовом пламени.

Содержание платины в водной фазе после экстракции определяли фотометрическим методом с SnCl₂. Дополнительно концентрацию платины в органической фазе определяли атомно-абсорбционным методом.

Предварительные исследования проводили в оптимальных условиях образования оловохлоридного комплекса платины(IV) в водных растворах (1.2 М HCl и 0.2 М SnCl₂) [1]. Для выбора оптимальных условий экстракции в делительную воронку вместимостью 250 см³ помещали раствор, содержащий 0.05 мг платины(IV), добавляли 1.5 см³ концентрированной соляной кислоты, различные количества 1 М раствора SnCl₂, раствор перемешивали и оставляли на 10 минут. Затем добавляли 22 см³ насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и доводили объем водной фазы до 30 см³ раствором HCl, разбавленной 1:5. Экстрагировали 10 см³ экстрагента в течение 3 мин, что достаточно для установления экстракционного равновесия.

Кислотное разложение проб проводили по ДСТУ 2829.3-94 [2], щелочное сплавление – по методике, представленной в работе [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образование хлоридных комплексов платины(IV) типа $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ является доминирующим при разложении проб, содержащих драгоценные металлы [1]. Различное экстракционное поведение драгоценных металлов обусловлено отношением величины заряда к радиусу аниона [6, 9]. В работе [6] показано, что двухзарядные хлоридные комплексы $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ практически не извлекаются изопропанолом при концентрации NaCl, равной 4 М, а при концентрации NaCl 2.5 М – на 33 и 24 % соответственно. Степень извлечения однозарядного комплекса золота(III) $[\text{AuCl}_4]^-$ в этих условиях составляет 100%.

Нами показано [9, 10], что замена водорастворимого спирта на полиэтиленгликоль в этих условиях приводит к практически полному извлечению двухзарядных комплексов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (табл. 1). Различное экстракционное поведение двухзарядных хлоридных комплексов аналитов объясняется влиянием содержания воды в органической фазе. Полиэтиленгликоль, содержащий до 70% воды, в большей степени экстрагирует гидратированные соединения, чем изопропанол, содержание воды в органической фазе которого составляет до 30% [6, 11].

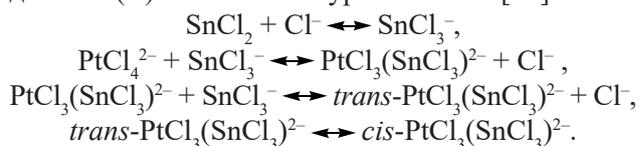
Таблица 1

Экстракция драгоценных металлов в ДВС
($C(\text{Me})=10^{-3}-10^{-4}$ М, $C(\text{H}^+)=1$ М, $[\text{Me}]/[\text{Cl}]=1:17000$)

Ион	Экстрагент – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, R, %		
	ПЭГ (HO-(CH ₂ -CH ₂ O) _n -H)	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH
AuCl ₄ ⁻	99	99	99
PdCl ₄ ²⁻	98	40	25
PtCl ₆ ²⁻	96	22	13
$[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_4)]^{2-}$	97	96	95

Замена лиганда на SnCl₂ приводит к образованию двухзарядного комплекса с рассредоточенным зарядом $[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)]^{2-}$ и эффективному извлечению платины как водорастворимыми полимерами, так и спиртами (табл. 1).

Комплексообразование платины(IV) и хлорида олова(II) описывается уравнениями [12]:



Комплекс платины(IV) с SnCl₂ экстрагируется этиловым, изопропиловым спиртами, полиэтиленгликолем на 95-99% в присутствии высаливателя сульфата аммония (табл. 1).

Изучено влияние концентрации SnCl_2 на степень извлечения платины(IV) изопропиловым спиртом (рис. 1).

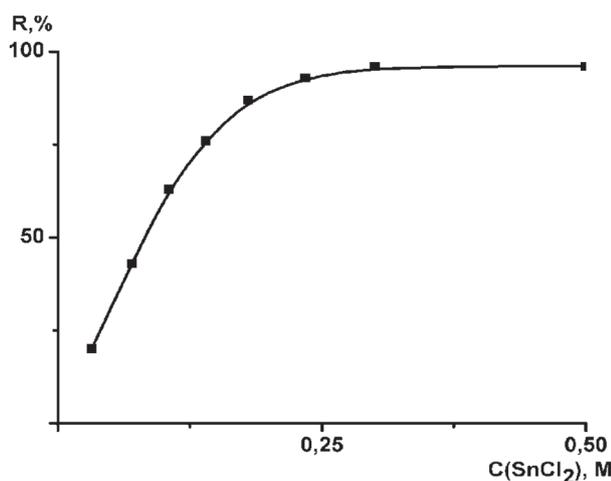
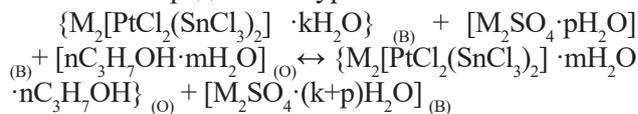


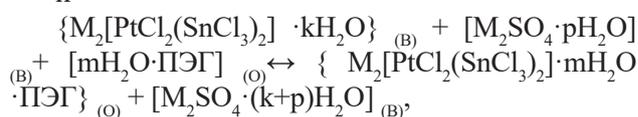
Рис. 1. Влияние концентрации SnCl_2 на степень извлечения платины(IV) ($C(\text{Pt(IV)})=5.1 \cdot 10^{-5}$ М, $C(\text{HCl})=1.2$ М)

С увеличением концентрации SnCl_2 степень извлечения платины(IV) увеличивается в связи с образованием комплекса анионного типа. Максимальное извлечение платины(IV) наблюдается при $C(\text{SnCl}_2)=0.2$ М, что согласуется с литературными данными образования комплекса в водной фазе. Результаты исследования зависимости степени извлечения платины(IV) от концентрации SnCl_2 использованы для определения состава экстрагируемого соединения. Состав анионной части ассоциата $[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ в соответствии с работой [13] подтвержден методом сдвига равновесий. Тангенс угла наклона билогарифмической зависимости равен двум. Дополнительно установлено, что без SnCl_2 платина(IV) не экстрагируется изопропанолом. Аналогичным образом определяли количество молекул изопропанола в соединении. Для этого изучали степень извлечения платины(IV) толуол-изопропанольными растворами. Исследования проводили в оптимальных условиях: $C(\text{Pt(IV)})=5.1 \cdot 10^{-5}$ М, $C(\text{HCl})=1.2$ М, $C(\text{SnCl}_2)=0.2$ М. Чистый толуол не экстрагирует оловохлоридный комплекс платины(IV). Тангенс угла наклона билогарифмической зависимости распределения аналита равен ~4. Следовательно, в органическую фазу извлекается соединение состава: $\{M_2[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2] \cdot 4C_3H_7OH \cdot mH_2O\}$, где $M=\text{NH}_4^+$. Состав $[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ приведен в соответствии с литературными данными о строении комплекса [13]. Аналогичный состав установлен для соединения платины с полиэтиленгликолем.

Экстракцию комплекса платины(IV) с хлоридом олова(II) изопропанолом и полиэтиленгликолем можно представить уравнениями:



и



где $M=\text{NH}_4^+$ или H^+ .

Состав комплексов в органической фазе подтверждается спектрофотометрическими исследованиями. Максимум поглощения в экстрактах совпадает с водной фазой и находится при $\lambda=403$ нм, что характерно для комплекса платины(IV) с SnCl_2 [14].

Для разработки альтернативной методики определения аналита проведено сравнительное изучение кислотного и щелочного способов разложения проб лома и отходов радиоэлектронной аппаратуры для экстракционно-фотометрического определения платины(IV) (табл. 2).

Таблица 2

Результаты экстракционно-фотометрического определения платины(II) в пробе лома и отходов радиоэлектронной аппаратуры ($n=12$, $P=0.95$)

Метод	$C \pm \delta$	S_r
Кислотное разложение	0.33 ± 0.01	0.03
Щелочное сплавление	0.28 ± 0.01	0.04

Различные методы разложения образцов не оказывают влияния на воспроизводимость результатов анализа. Время разложения двумя методами примерно одинаково и составляет около 2-2.5 часов. Использование сплавления с гидроксидом натрия позволяет уменьшить влияние органических компонентов пробы и требует применения платиновой посуды. Для определения платины(IV) в ломе и отходах радиоэлектронной аппаратуры можно использовать оба способа разложения.

На основе проведенных исследований разработана методика экстракционно-фотометрического определения платины(IV) в ломе и отходах радиоэлектронной аппаратуры.

Определение платины в ломе и отходах радиоэлектронной аппаратуры

Навеску образца массой 1-5 г растворяют в 30 см³ смеси HNO_3 и HCl (1:3) и нагревают до прекращения реакции выделения оксидов азота. Затем раствор охлаждают и фильтруют через фильтр

«синяя лента» в мерную колбу вместимостью 100 см³, промывают фильтр концентрированной HCl, доливают до метки этой же кислотой и перемешивают. Аликвотную часть раствора объемом 10 см³ помещают в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 5 см³ раствора H₂SO₄, разбавленной 1:1, и упаривают до объема 5-10 см³. Затем добавляют 5 см³ концентрированной HCl и упаривают до влажных солей. Повторяют указанную обработку до полного удаления оксидов азота. Охлаждают, остаток растворяют в 10 см³ HCl, разбавленной 1:20. Фильтруют через фильтр «синяя лента» в мерную колбу вместимостью 50 см³, промывают фильтр 20 см³ этой же кислоты, присоединяют промывные воды к фильтрату, добавляют 7.2 см³ концентрированной HCl, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Отбирают 10 см³ анализируемого раствора и упаривают до начала кристаллизации солей (объем 1-2 см³), добавляют 1.5 см³ концентрированной HCl и количественно переносят в делительную воронку вместимостью 250 см³. Добавляют 6 см³ насыщенного раствора NH₄Cl, 5 см³ 1 М раствора SnCl₂, перемешивают и оставляют на 10 мин. Затем добавляют 17.5 см³ насыщенного раствора (NH₄)₂SO₄. Экстрагируют 10 см³ изопропанола в течение 3 мин. После разделения органическую фазу отделяют и фильтруют через фильтр «белая лента» в кювету с толщиной оптического слоя 1 см. Оптическую плотность измеряют при длине волны 403 нм. Содержание платины в анализируемом растворе находят по градуировочному графику, проведенному через все стадии анализа, включая экстракционное извлечение.

В изученных условиях определению платины не мешают Cu(II), Ni(II), Co(II) в соотношении 1:1000, Fe(III) – 1:100, Ag(I) – 1:30, V(V), W(VI) – 1:20, SO₄-ионы и др. Палладий в изученных условиях не извлекается и не мешает определению платины. Мешающее влияние оказывает золото(III) при соотношении 1:10, его можно удалять предварительной экстракцией в виде бромидных комплексов.

Правильность разработанной методики оценена методом «введено – найдено» и сравнением с атомно-абсорбционным методом (табл. 3).

Преимущества предложенной методики по сравнению со стандартной приведены в табл. 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена двухфазная водная система этанол (изопропанол, ПЭГ-2000) – (NH₄)₂SO₄ для избирательного извлечения оловохлоридного комплекса платины(IV) с последующим спектрофотометрическим его определением. Изучены оптимальные условия экстракции комплекса платины(IV) с водорастворимыми экстрагентами. Разработана альтернативная методика спектрофотометрического определения аналита с предварительным экстракционным отделением ПЭГом и изопропанолом. Проведено сравнительное изучение кислотного и щелочного разложения проб при определении платины. Методика отличается повышением чувствительности, избирательности, экологической безопасности и апробирована на отходах, ломе радиодеталей и конденсаторном концентрате.

Таблица 3

Результаты определения платины, масс. % (n=12, P=0.95)

Объект анализа	Найдено			
	Предложенный метод	S _r	Метод сравнения (атомно-абсорбционный)	S _r
Конденсаторный концентрат	1.18±0.02	0.02	1.17±0.01	0.02
Отходы металлов платиновой группы от радиодеталей	Введено	Найдено предложенным методом		S _r
	0.079	0.082±0.003		0.02
	0.124	0.121±0.004		0.02

Таблица 4

Характеристики предложенной методики экстракционно-фотометрического определения платины(IV) с хлоридом олова(II) в промышленных отходах и стандартной методики

Характеристика методики	Стандартная фотометрическая методика по ДСТУ 2829.3-94	Предложенная методика
Интервал определяемых содержаний, мас. %	0.1-0.5	0.01-1
Предел обнаружения, мкг/см ³	2	0.5
Избирательность	мешают Pd(II) и Ni(II)	Pd(II) и Ni(II) в соотношениях 1:1000 не мешают определению

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аналитическая химия платиновых металлов / С.И. Гинзбург [и др.] — М.: Наука, 1972. — 613 с.
2. ДСТУ 2829.3-94. Брухт та відходи дорожніх металів і сплавів: Методи визначення платини. — К.: Державний стандарт України, 1994. — С. 81-86.
3. Anastas P.T. Green Chemistry: Theory and Practice / P.T. Anastas, J.C. Warner. — New York: Oxford University Press, 1998. — 144 p.
4. Armenta S. The role of green extraction techniques in Green Analytical Chemistry / S. Armenta, S. Garrigues, M. De la Guardia // Trends in Anal. Chem. — 2015. — Vol.71, №9. — P. 2-8.
5. Yuntao C. Separation of platinum, palladium, rhodium and gold by liquid- liquid extracted systems of n-propyl alcogol – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – water / C. Yuntao, W. Lishend, W. Wei // Chinese Journal of Analytical Chemistry. – 2001. – Vol.29, № 8. – P. 901-903.
6. Chung N.H. Selective extraction of gold(III) in the presence of Pd(II) and Pt(IV) by salting-out of the mixture of 2-propanol and water / N.H. Chung, M. Tabata // Talanta. – 2002. – Vol.58. – P. 927-933.
7. Симонова Т.Н. Сравнительное изучение экстрагентов при извлечении и спектрофотометрическом определении платины в промышленных отходах / Т.Н. Симонова, Е.С. Гонтарь // Материалы IV Международной конференции «Благородные и редкие металлы БРМ-2003». – Донецк — Святогорск, 2003. — С. 355-357.
8. Новый способ химической пробоподготовки для атомно-абсорбционного определения серебра, золота и палладия во вторичном сырье /
- Л.Н. Рязанов [и др.] // Заводская лаборатория. — 2001. —Т.67, № 9. — С. 12-15.
9. Дубровина В.А. Аналитическое применение селективной экстракции хрома, ванадия, палладия водорастворимыми экстрагентами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Одесса, 2013. — 22 с.
10. Симонова Т.Н. Некоторые закономерности извлечения разнозарядных хлоридных ацидокомплексов палладия(II), родия(III), иридия(IV) водорастворимыми экстрагентами / Т.Н. Симонова, В.А. Дубровина, Е.А. Некрасова // Материалы III Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». — Краснодар, 2011. — С. 83.
11. Двухфазные водные системы на основе полиэтиленгликоля и неорганических солей / Т.И. Нифантьева [и др.] // Высокомолекулярные соединения. — 1989. — Т. 31, № 10. — С. 2131-2135.
12. Шпигун Л.К. Проточно-инжекционное изучение и аналитическое применение реакции палладия(II) и платины(IV) с хлоридом олова(II) в солянокислых средах / Л.К. Шпигун, Н.В. Старушко // Журнал аналитической химии. — 2003. — Т.58, №2. — С. 211-215.
13. Спектры Я.Г.Р. некоторых комплексов платиновых металлов с двуххлористым оловом и природа химической связи в них / В.И. Барановский [и др.] // Докл. АН СССР. —1969. — Т.184, №3. — С. 632-634.
14. Елизарова Г.Л. Спектрофотометрическое исследование комплексов платины с хлоридом олова(II) / Г.Л. Елизарова, Л.Г. Матвиенко // Журнал аналитической химии. — 1970. — Т.25, №.2. — С. 301-306.

Донецкий национальный университет

*Симонова Т. Н., кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии
Тел.: +38 (095) 362-92-10
E-mail: simonovatn@yandex.ru*

Гонтарь Е. С., кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры аналитической химии

*Дубровина В.А., кандидат химических наук, заведующая научно-исследовательской частью
Тел.: +38 (066)958-16-97
E-mail: v.dubrovina@donnu.ru*

Donetsk National University

*Simonova T. N., Ph.D. (chemistry), associate professor, department of analytical chemistry,
Ph.: +38 (095) 362-92-10
E-mail: simonovatn@yandex.ru*

Gontar E.S., Ph.D. (chemistry), researcher, department of analytical chemistry

*Dubrovina V.A.Ph.D. (chemistry), head of the research section
Ph.: +38 (066)958-16-97
E-mail: v.dubrovina@donnu.ru*