



УКРАЇНА

(19) UA (11) 31217 (13) U
(51) МПК (2006)
G01N 33/20

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИЛУЧЕННЯ ПАЛАДІЮ (II)

1

(21) u200714645

(22) 24.12.2007

(24) 25.03.2008

(46) 25.03.2008, Бюл. № 6, 2008 рік

(72) СИМОНОВА ТАМАРА МИКОЛАЇВНА, UA,
ДУБОВИНА ВАЛЕНТИНА ОЛЕКСАНДРІВНА, UA,
ШЕЛЕМЕХА ОЛЕНА ВІКТОРІВНА, UA(73) ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ, UA

(56)

2

(57) Спосіб вилучення паладію (II), що включає екстракцію його комплексу з 4-(2-піридилазо)-резорцином у присутності етилендіамінтетраоцтової кислоти з подальшим фотометричним визначенням в органічній фазі, який відрізняється тим, що екстракцію здійснюють при рН 7-9 в присутності сульфату амонію при його концентрації 1,5-3,2 моль/дм³, а як екстрагент використовують поліетиленгліколь або етиловий, або ізопропиловий спирт при співвідношенні водної та органічної фаз 2,6:1.

Корисна модель відноситься до аналітичної хімії та може бути використана для екстракційно-фотометричного визначення паладію(II) та виділення його від платинових і супутніх металів.

Для визначення паладію(II) застосовують екстракцію його комплексу з 4-(2-піридилазо)-резорцином (ПАР) метилізобутилкетонем при рН=2 у присутності етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА) [1], етилацетатом [2, 4], ізобутиловим спиртом, циклогексаном з кислого середовища [2], діфенілгуанідіном у н-бутанолі при рН=5,3 [3], тетрадецилдіметилбензиламоній хлоридом у хлороформі в присутності ЕДТА при рН=9,3 [5], хлороформом у присутності діетиламіну [6].

Недоліком цих методів є неповнота вилучення, використання дорогих та токсичних екстрагентів, багатостадійність процесів екстракції, недостатня чутливість.

Найбільш близьким за технічною сутністю і результатом, який досягається, до запропонованого є метод вилучення паладію(II), який включає екстракцію його комплексу з ПАР метилізобутилкетонем [1].

Метод ґрунтується на утворенні при рН 10,3-11,0 комплексу паладію з ПАР у присутності ЕДТА, екстракції комплексу метилізобутилкетонем при рН=2, реекстракції комплексу 0,1М розчином ЕДТА при рН=10,5 з наступним фотометричним визначенням паладію в реекстракті. Метод вимагає двохстадійної екстракції комплексу

паладію з ПАР метилізобутилкетонем і процесу реекстракції.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу вилучення паладію(II), в якому за рахунок виключення токсичного та дорогого органічного розчинника метилізобутилкетону спрощується процес, виключається двохстадійність процесу екстракції та стадія реекстракції, підвищується ступінь вилучення, економічність методу, поліпшуються умови праці.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі вилучення паладію(II), який включає екстракцію його комплексу з ПАР при рН=8 з подальшим фотометричним визначенням паладію в органічній фазі, згідно з корисною моделлю, екстракцію здійснюють у присутності сульфату амонію при його концентрації 1,5-3,2 моль/дм³, а як екстрагент використовують поліетиленгліколь, або етиловий, або ізопропиловий спирт при співвідношенні водної і органічної фаз 2,6:1.

Комплекс паладію(II) з ПАР екстрагується цими екстрагентами на 98-100%.

Приклади конкретного виконання.

Приклад 1

В ділильну воронку вміщують розчин, який містить 0,1мг паладію(II), 2см³ 0,1М розчину ЕДТА, 1см³ 0,1% водного розчину ПАР, додають по краплям розчин концентрованого аміаку до рН=8 (контроль за універсальним індикаторним папером), різні кількості насиченого розчину сульфату амонію, доводять об'єм дистильованою водою до 13,1см³ та добре перемішують. Потім

(19) UA (11) 31217 (13) U

додають 5см³ 40% водного розчину поліетиленгліколю та екстрагують протягом 1хв. Результати досліджень залежності розділення фаз від концентрації сульфату амонію в водній фазі подані в табл.1. Швидке та чітке розділення фаз спостерігається при концентрації сульфату амонію 1,5-3,2моль/дм³. Верхня концентраційна межа обумовлена розчинністю сульфату амонію у воді. При концентрації сульфату амонію менше 1,5моль/дм³ розділення фаз не спостерігається.

Результати досліджень по вибору оптимальних умов розшарування водної та органічної фаз у залежності від їх об'ємного співвідношення подані в табл.2. Видно, що оптимальним є співвідношення 2,6:1, при якому об'єм органічної фази відповідає об'єму екстрагенту, що вводиться. При співвідношенні фаз менше 2,6:1 об'єм органічної фази більше об'єму екстрагенту, що вводиться. При співвідношенні фаз більше 2,6:1 об'єм органічної фази менше об'єму екстрагенту, що вводиться.

Встановлено, що для досягнення екстракційної рівноваги потрібно 1хв. (табл. 3).

Приклад 2

Подібно до прикладу 1 для етилового або ізопропилового спирту результати досліджень залежності розділення фаз від концентрації сульфату амонію в водній фазі та по вибору оптимальних умов розшарування водної та органічної фаз у залежності від їх об'ємного співвідношення мають такі ж значення.

Приклад 3

В ділильну воронку вміщують розчин, який містить 0,05мг паладію(II), 2см³ 0,1М розчину ЕДТА, 1см³ 0,1% водного розчину ПАР, рН регулюють додаванням змінної кількості розчину сірчаної кислоти, або концентрованого розчину аміаку, додають 10см³ насиченого розчину сульфату амонію. Розчин добре перемішують, потім додають 5см³ 40% водного розчину поліетиленгліколю та екстрагують протягом 1хв. Після розділення фаз нижній водний шар відділяють. Органічну фазу вміщують у колбу місткістю 25,0см³, доводять об'єм дистильованою водою до 25,0см³, контролюючи необхідне значення рН. Вимірюють оптичну густину розчину в кюветі l=1см при λ=516нм. Залежність оптичної густини розчину від рН середовища у водній фазі подана в табл. 4. Оптимальний інтервал значень рН вилучення паладію становить 7-9. Максимальна оптична густина спостерігається при рН=8. При рН>9 та рН<7 спостерігається зменшення ступеню вилучення, що пов'язано зі стійкістю комплексу паладію(II) з ПАР.

Результати досліджень впливу концентрації поліетиленгліколю на ступінь вилучення паладію(II) в оптимальних умовах вилучення представлені в табл. 5. Верхня концентраційна межа обумовлена розчинністю поліетиленгліколю у воді.

Приклад 4

Подібно до прикладу 3 для етилового або ізопропилового спирту результати досліджень залежності оптичної густини від рН середовища мають такі ж значення.

Приклад 5

В ділильну воронку вміщують аналізований розчин, який містить 0,1мг паладію, 2см³ 0,1М розчину ЕДТА, змінну кількість розчину ПАР, перемішують, додають по краплям розчин концентрованого аміаку до рН=7, додають 10см³ насиченого розчину сульфату амонію з рН=7, Додають 5см³ 40% водного розчину поліетиленгліколю та екстрагують протягом 1хв. Після розділення фаз нижній водний шар відділяють. Органічну фазу вміщують у колбу місткістю 25,0см³, доводять об'єм дистильованою водою до 25,0см³, контролюючи значення рН концентрованим розчином аміаку. Вимірюють оптичну густину розчину в кюветі l=1см при λ=516нм. Ступінь вилучення паладію в залежності від концентрації реагенту у водній фазі подана в табл. 6. Максимальне вилучення паладію(II) спостерігається при концентрації ПАР 1,4·10⁻⁴моль/дм³.

Результати проведених досліджень покладено в основу розробки екстракційно-фотометричного визначення паладію в вигляді його комплексу з ПАР з водорозчинними екстрагентами.

Приклад 6

В ділильну воронку вміщують аналізований розчин, який містить 2-100мкг паладію, 2см³ 0,1М розчину ЕДТА, 1см³ 0,1% водного розчину ПАР, встановлюють рН=8 концентрованим розчином аміаку, перемішують, додають 10см³ 3,5М розчину сульфату амонію з рН=9. Додають 5см³ 40% водного розчину поліетиленгліколю та екстрагують протягом 1хв. Після розділення фаз нижній водний шар відділяють. Органічну фазу вміщують у колбу місткістю 25,0см³, доводять об'єм дистильованою водою до 25,0см³, контролюючи значення рН концентрованим розчином аміаку. Вимірюють оптичну густину розчину в кюветі або l=5см (для концентрації паладію 0,08-0,4мкг/см³), або l=1см (для концентрації паладію 0,4-4мкг/см³) при λ=516нм. Прямолінійна залежність дотримується в інтервалі концентрацій 0,08-4мкг/см³.

В оптимальних умовах екстракційно-фотометричному визначенню паладію не заважають Pt(II), Rh(III), Ru(III), Cu(II), Ag(I), Zn(II), Sn(IV), Ni(II).

Правильність розробленої методики аналізу оцінена методом «введено-знайдено» на модельних розчинах та порівнянням з атомно-абсорбційним методом (табл. 7, 8).

Приклад 7

Подібно до прикладу 6, тільки в якості екстрагенту використовують етиловий або ізопропиловий спирт. Результати досліджень мають такі ж значення.

Таким чином, запропонований спосіб дозволяє виключити застосування дорогого та токсичного екстрагента, при цьому підвищується ступінь вилучення паладію(II), покращуються умови праці за рахунок використання малотоксичних екстрагентів. Спосіб може бути використаний для екстракційно-фотометричного визначення паладію(II) у брукті та відходах радіоелектронної апаратури (табл. 8).

Вплив концентрації сульфату амонію в водній фазі на розділення фаз				Таблиця 1	пропонованим методом
Проба №82 Концентрат, що містить паладій				$\bar{C} \pm \delta, \%$	S
Концентрація $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, моль/дм ³	0,9	1,2	1,5	Джерела інформації	3,0
Розділення фаз	Розділення немає	Розділення немає	Розділення добре	1. Mizuno Kingo, Uwano Atsuko, Miyatani Giroku. Відділення та спектрофотометричне визначення паладію з застосуванням ПАВ та ЕДТА// Jap. Analyst. - 1976. - V.25, №2 - 1.113-117. ТХХХим. 1976. - 20Г98. (прототип)	3,2

2. В.М. Иванов. Экспересный метод определения палладия// Журн. аналит. химии. - 1967. - №5 - с.763-767.

$V_{\text{водн}}/V_{\text{орг}}$	4,4:1	3,3:1	3,0:1	2,6:1	2,3:1	1,8:1	1,6:1
Розділення фаз швидке.	Розділення фаз швидке.	Розділення фаз швидке.	Розділення фаз швидке.	Розділення фаз швидке.	Розділення фаз швидке.	Розділення фаз швидке.	Розділення фаз швидке.
$V_{\text{орг}} < V_{\text{екстр}}$	$V_{\text{орг}} < V_{\text{екстр}}$	$V_{\text{орг}} < V_{\text{екстр}}$	$V_{\text{орг}} < V_{\text{екстр}}$	$V_{\text{орг}} < V_{\text{екстр}}$	$V_{\text{орг}} < V_{\text{екстр}}$	$V_{\text{орг}} < V_{\text{екстр}}$	$V_{\text{орг}} < V_{\text{екстр}}$

3. О. Goufalova, G. Rudzitis, G. Mezaurup, L. Selmakova. Extraction spectrophotometric determination of palladium with 4-(2-pyridylazo)resorcinol in the presence of 1988. Вільч. 3

Час контакту фаз, хв.	Аумора. 25	Acid dissociation reaction of palladium - 4-
R, %	(2-pyridylazo)-resorcinol complexes// Anal. Chim. Acta. 1974. V.71 P.349-354.	100

6. Anoop Kumar Chhakar, L.R. Kakkar. Spectrophotometric determination of palladium with 4-(2-pyridylazo)resorcinol// Fresenius J. Anal. Chem. - 1997. V.340 P.19-21.

pH	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
A - оптична густина	0,01	0,08	0,20	0,41	0,47	0,48	0,51	0,52	0,50	0,45	0,38

Таблиця 5

Вплив концентрації екстрагенту на ступінь вилучення паладію(II)

W(ПЕГ), %	10	20	30	40	50
R, %	91	95	95	100	100

Таблиця 6

Вплив концентрації ПАВ у водній фазі на ступінь вилучення паладію(II) поліетиленгліколем

Концентрація ПАВ, моль/дм ³	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
R, %	25	39	54	67	78	93	100	100	100

Таблиця 7

Правильність екстракційно-фотометричного визначення паладію(II) поліетиленгліколем (n=6, P=0,95)

Введено, мкг/см ³	Знайдено ($\bar{C} \pm \delta$), мкг/см ³	S _r
2,0	2,01±0,06	0,030
1,0	1,02±0,04	0,040
0,4	0,39±0,02	0,051

Таблиця 8

Правильність екстракційно-фотометричної методики в порівнянні з іншим методом (n=6, P=0,95)

Об'єкт аналізу	Знайдено
----------------	----------