

Платинаны анықтау әдістері мен бөліп алуда қолданылатын экстрагенттер (шолу)

Аңдатпа. Бұл жұмыста платина (IV) иондарын аналитикалық анықтау әдістеріне және оларды бөліп алуда қолданылатын экстрагенттерге жүйелі әдеби шолу жүргізілді.

Әдеби шолуда қазіргі уақытта қолданылатын химиялық, физикалық, физика-химиялық әдістер қарастырылды. Оның ішінде айтарлықтай селективті және сезімтал болып табылатын спектроскопиялық әдістерге үлкен назар аударылды.

Көп компонентті нысандардан платинаны алу және оны анықтауда қолданылатын реагенттер мен экстрагенттердің бірнеше тобы қарастырылды.

Солардың ішінде фосфорорганикалық (үшбутилфосфат, ди-2-этилгексилфосфор қышқылы), жоғарымолекулалы алифатты спирттер, дифенилтиомочевина, жоғары күкіртті мұнайлардан бөлінген жоғарымолекулалық органикалық сульфидтер, оттекті, күкіртті қышқылдар және екіншілік (R_2NH_2A), үшіншілік (R_3NHA) аминдер, диаминдер және төртіншілік аммонийлы негіздердің (R_4NA) негізіндегі бинарлы экстрагенттерді атап өтуге болады.

Қолданылатын экстрагенттердің барлығына (хлороформ, диэтил эфирі, төртхлорлы көміртегі, т.б.) тән жалпы кемшілік – олардың судағы ерігіштігінің айтарлықтай жоғары болуы, улылығы, өртқауіптілігі.

Сондықтан, органикалық реагенттердің тиімділігін сұйық органикалық еріткіштердің кемшіліктерін жоятын экстрагенттермен ұштастыру түбегейлі маңызды. Мұндай реагенттер ретінде суда мүлде ерімейтін, улы емес, өрткеқауіпсіз, экстракциялық сыйымдылығы жоғары, селективті, заттардың аз мөлшерлеріне сезімтал болып келетін жеңіл балқитын органикалық заттар қолданылуы мүмкін.

Түйін сөздер: платина, платиналық металдар, алу, анықтау әдістері, экстракция, экстрагент, спектроскопия, фотометрия.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2021-134-1-24-33>

Кіріспе

Халық шаруашылығының үнемі дамып келе жатқан салаларында бағалы металдарды, соның ішінде, платинаны кеңінен қолдану кен шикізатынан алу арқылы толық қамтылмайды. Сондықтан қазіргі бағалы металдар өндірісінде екіншілік шикізатты қолдану қарқынды және тұрақты өсуде.

Асыл металдарды алудың көздерінің бірі қалдықтар күйінде аффинаж циклінен шығарылып тасталынатын алтын мен күміс аффинажының кектері. Осы қалдықтармен бірге кәсіпорын балансынан 3% алтын және тағы басқа асыл металдар есептен шығарылады. Сондықтан бұл металдарды жеткілікті алу өзекті проблема болып табылады.

Платинаны алу және алу процесін аналитикалық бақылауда қолданылатын селективті және сезімтал анықтау әдістерін құрудың оңтайлы жолы – ол экстракцияны қолдану. Соңғының артықшылықтары: алынатын материалдарды бөлу, тазарту тиімділігінің жоғарылығы, алу мерзімін және толық игерілмеген өндірістің көлемін қысқарту.

Көп компонентті нысандардан мақсатты элементтерді алу және оларды анықтау әдістерін құру үшін селективті экстрагенттерді таңдау теориялық негіздеуді және нақты нысандар үшін практикалық жүзеге асыруды талап ететін күрделі міндет

Платинаның макромөлшерлерін серіктес элементтерден бөлу үшін пайдаланатын экстрагенттердің саны шектеулі және олардың көбінің талғамдылығы төмен және де платина (IV) иондарын селективті бөлуге мүмкіншілік бермейді. Сонымен қатар, платина (IV) иондарының

таралу коэффициенттерінің, серіктес элементтерді бір-бірінен ажырату коэффициенттерінің мәндері жоғары емес.

Қолданылатын экстрагенттердің барлығына (хлороформ, диэтил эфирі, төртхлорлы көміртек, т.б.) жалпы кемшілік – олардың судағы ерігіштігінің айтарлықтай жоғары болуы, улылығы, өртқауіптілігі.

Сондықтан, органикалық реагенттердің тиімділігін сұйық органикалық еріткіштердің кемшіліктерін жоятын экстрагенттермен ұштастыру түбегейлі маңызды.

Осыған байланысты платина (IV) иондарын алуда қолданылатын экстрагенттер және оларды селективті анықтау әдістері бойынша жүйелі әдеби шолу жүргізілді.

Нәтижелер және талқылау

Бірегей физика-химиялық қасиеттері бар платина металдары мен олардың қорытпалары техника мен ғылымның түрлі салаларында көп қолданысқа ие болғандықтан, платина тобындағы металдар химиясы, оның технологиясы және талдау саласында ғылыми жұмыстар мен зерттеулер өзекті болып табылады [1].

Платина металдарын (ПТМ) және олардың қосылыстарын өнеркәсіптік қолданудың артуы олардың ерекше физикалық және химиялық қасиеттеріне байланысты. Мұндай қасиеттеріне отқа төзімділік, газдарды адсорбциялау қабілеті, химиялық реагенттерге жоғары төзімділік және т.б. жатады. ПТМ химиялық және мұнай-химия өнеркәсібінде, зергерлік бұйымдарда, медицинада және стоматологияда материалдар, қорытпалар және катализаторлар ретінде кеңінен қолданылады. Оларға деген сұраныс электротехника мен автомобиль өнеркәсібінде - ішкі жану қозғалтқыштарының пайдаланылған газын залалсыздандыру үшін қолданылады. Мұның бәрі платина металдарының (ПМ) және оларға негізделген жаңа материалдардың өндірісін одан әрі дамытуды ынталандырады [2].

Сонымен қатар, соңғы онжылдықтар қазіргі заманауи медицина платина препараттарын қолданумен ерекшеленді. Американдық биолог Б. Розенбергтің дихлородиаминоплатинаның (II) цис тұзының биологиялық белсенділігін анықтауы [3] және оның ДНҚ-ның азотты негіздерімен әрекеттесу механизмін құру антицерогендік белсенділігі бар платина мен платина металдарының үйлестіру қосылыстарының синтезін, қосылыстар мен дәрілік формалардың синтезінің жоғары тиімді және жоғары технологиялық құрылымын құруды, қазіргі биологияда, биохимияда, медицинада жаңа бағыттарды іздеуді ынталандырды. Сондай-ақ, осы талаптарға жауап беретін қосылыстарды синтездеу жұмыстары басталды [4].

Платинаны спектрофотометриялық әдіспен 0,07 - 1170 мкг/мл-ге дейін аралықта, яғни концентрацияның өте кең интервалында анықтауға болады. Реагенттер ретінде түрлі органикалық қосылыстар қолданылады. Негізінен нитризоаминдер мен нитрозоафтолдар, тиосемикарбозид және оның туындылары, аминқышқылдары, су дитиооксиамидтері, тиомочевина, күкірт пен азот атомдары бар гетероциклді қосылыстар, азолтиондар, тиаазолтиондар, тиолтиондар және т.б. құрамында күкірт немесе азоты бар функционалды топтар немесе бір уақытта сол екі электрон донорлары бар реагенттер қолданылады. Ал бейорганикалық реагенттерден қалайы (II) хлориді кеңінен қолданысқа ие. Сонымен бірге платина металын анықтау үшін платина (IV)-тің күрделі галогенидтерінің бояулары қолданылады [5].

Платина үшін көп мөлшерде кездесетін реагенттер экстракциялық- фотометриялық әдістерде қалайы хлориді, нитрозоафтолдары бар платина комплекстерінің тиосемикарбазиді, дитизон және басқа реагенттердің туындылары, сонымен қатар органикалық еріткіштерде еритін күрделі галогенидтердің және роданидтердің темір фенантролинаты, пиридин және диантипирилметанмен қалайы бромидті комплекстерінің ионды ассоциаттарының бояуы. Сезімталдылығы ең жоғары әдістерге платинаны 1- фенилтиосемикарбазидтің (0,07 мкг/мл),

дитизонның п-нитрозодиметиланилиннің (0,7 мкг/мл) дитизонның (0,2 мкг/мл) , қалайы хлоридінің (0,4 мкг/мл) және басқа реагенттердің көмегімен анықтау жатады [6].

Платинаның көп мөлшерін анықтауға мүмкіндік беретін әдістердің (шамамен 100 -1000 мкг/мл) ішінде платина комплексті бромидінің бояуын, сондай - ақ платина аммиакатының эозинмен қосылыстарын пайдаланатын әдістерді атап өткен жөн. Белгілі бір ерітіндіде платина мен палладийді анықтауға мүмкіндік беретін реактивтер: қалайы хлорфторд, N, N' - бис - (3-диметиламинопропил)дитиоксид, 2,3-интоксидалиннитол, р-нитрозодиметиланилин, роданид және пиридин. Платинаны палладийден басқа платиналық металдардың қатысында анықтау тиосемикарбазид, бруцин, 1,2,4 - тиазолин-3-тион көмегімен мүмкін болады. Эозин мен аммиакты қолдану платинаны палладий, иридий, осмий және рутенийдің 100 есе артық мөлшерінде анықтауға мүмкіндік береді. Барлық дерлік спектрофотометриялық әдістер платинаның күрделі хлоридтер түрінде болатын бастапқы ерітінділеріне арналған. Сульфат ерітінділеріндегі платинаны анықтау үшін тек үш әдісті ұсынуға болады: нитрозоафтолдар, қалайы хлориді және фенил алмастырылған дитиол. Күрделі нитриттердің ерітінділерінде платинаны күкірт қышқылының әсерінен пайда болған платина(II), (IV) нитрозосульфаттарының көк түсімен анықтауға болады. Фосфор қышқылының ерітінділерінде нитрозо-R-түз қолданылады. Платинаны анықтауға арналған барлық реактивтер [7] сипатталған.

Келесі флуориметриялық әдістер сезімталдық пен анықтау дәлдігі бойынша спектрофотометриялықтан едәуір асып түседі. Ол металл 10⁻¹ -10⁻⁴ оптикалық тығыздықты өлшеу кезіндегі анықтамалар флуориметриялық анықтаумен салыстырғанда бірнеше есе аз. 4 платина металдарын анықтау кезінде реагенттер ретінде дипиридил және фенантролин туындылары, сондай-ақ родамин бояғыштары қолданылады. Платина металдарын флуориметриялық анықтау әдістері әлі де аз [8].

Тағы бір анықтаудың әдісі бұл – спектрлік әдістер. Атомдық спектрлік талдау әдістері платина металдарының атомдары арқылы жарықтың сіңуі мен сәулелену құбылысына негізделген. Оптикалық эмиссиялық, атомдық- абсорбциялық, атомдық-флуоресценттік және жалынды-фотометриялық талдаулар үшін көрінетін және ультракүлгін аймақтардағы атомдардың меншікті спектрлері қолданылады.

Оптикалық спектрлік талдаудың осы түрлері үшін қажетті кезең – бұл электр доғасында немесе жалында жүзеге асырылатын заттың атомизациясы. Эмиссиялық, флуоресценциялық, абсорбциялық және микрорентгеноспектрлік болып бөлінетін рентгендік спектрлік талдау тән рентген спектрінің сызықтары бойынша орындалады. Талдауды үлгіні ыдыратпай жүргізуге болады. Платина металдарын сандық анықтау үшін олар спектрлік сызықтардың қарқындылығы мен анықталған элементтің концентрациясы арасындағы тәуелділікке негізделген. Іс жүзінде олар спектрлік сызықтардың абсолютті қарқындылығын өлшемейді. Сондықтан сенімді стандарттарды дайындау жауапты және уақытты қажет ететін спектрлік талдау болып табылады. Платина металдары бар барлық материалдарды талдауда спектрлік әдістер қолданылады. Оптикалық эмиссиялық спектрлік талдау көмегімен әр түрлі табиғи және өнеркәсіптік материалдардағы платина металдарының төмен концентрациясын анықтайды. Тікелей талдау әдістері сезімталдыққа 1·10⁻⁴ -10⁻⁵ % жетеді. Эмиссиялық спектрлік әдісті платина металдарын сынамалы балқытумен немесе химиялық өңдеумен алдын ала шоғырландырумен біріктіре отырып, талдаудың сезімталдығын тағы бір - үш ретке арттыруға болады. Оптикалық эмиссиялық спектрлік талдаудың маңызды саласы тазартылған платина металдарындағы қоспалардың іздік мөлшерін анықтау болып табылады [9].

Орташа және жоғары құрамы бар материалдарды (минералдар, концентраттар, қорытпалар) талдау кезінде платина металдарының сезімталдығы 10⁻³ -10⁻⁵ % таза платина металдарындағы қоспалардың мөлшері 27-ге жеткенде бір мезгілде анықтау әдістері жасалды. Орташа және жоғары концентрация диапазонында олар оптикалық эмиссиялық анализге қарағанда жоғары дәлдікті қамтамасыз ете алады. Рентгендік спектрлік талдау әдістері ең

сезімтал және жедел деп флуоресцентті әдісті айту керек. Платина элементтері ерітіндіде болған кезде немесе оларды ерітіндіге ауыстыруға болатын кезде, оптикалық сәулелену мен рентгендік спектрлік әдіспен жоғары сезімталдықпен, жоғары дәлдікпен сипатталатын атомдық сіңіру әдісі қолданылады. Қатты үлгілерді талдаудың атомдық сіңіру әдістері сипатталған, бірақ олар платина металын талдау үшін әлі табылған жоқ. Ерітінділерді талдау үшін кейде жалынды фотометрия әдістері және платина металдарының сезімталдығы мен дәлдігі бойынша атомдық сорбциядан төмен атомдық флюорисценция қолданылады. Спектрлік талдаудың ең маңызды және перспективті әдістері қазіргі уақытта оптикалық эмиссия және атом-абсорбция, рентгендік спектрлік флуоресценттік және микрорентгеноспектрлік әдістер болып табылады [10].

Платинаны анықтау кезінде пайда болатын негізгі міндет-қоспалардың әсерін басу. Мыс сульфатын талданған және стандартты ерітінділерге қосу жақсы нәтиже береді. Бірақ жалынға мыс сульфатының концентрацияланған ерітіндісін шашырату қыздырғыштың бітелуіне әкеледі. Қоспа ретінде жұмыста сульфаттар түрінде әрқайсысы 0,5% мыс бар кадмий қоспасын қолдану ұсынылады. Алюминий, висмут, кобальт, темір, калий, магний, марганец, молибден, натрий, никель, қорғасын, теллур, титан, ванадий, мырыш (1000 мкг/мл дейін), иридий, осмий, палладий, рутений (200 мкг/мл дейін), родий (150 мкг/мл дейін), сынап, лантан, иттрий (1000 мкг/мл дейін), хром (1000 мкг / мл дейін), 400 мкг / мл), күміс (20 мкг/мл дейін). Талданған ерітіндідегі күміс мөлшері хлорсутектің 2% ерітіндісінде ерігіштігімен шектеледі. Егер үлгіні балқыту нәтижесінде асыл элементтер алтынға шоғырланса, онда ерітіндіде алтынның едәуір мөлшері болады. Алтынның платинаны анықтауға әсері оны стандартты ерітінділерге қосу арқылы өтеледі. Талданған ерітіндіде 1000 мкг/мл дейін кальций болған кезде платинаны анықтауға кедергі болмайды, оның концентрациясын 200 мкг/мл дейін азайту ұсынылды, өйткені ерітінділерде кальций сульфатының пайда болуы (кадмий және мыс сульфаттарының болуынан) жылытқыштың бітелуіне әкеледі. Бұл талдау сулы ерітіндіде жүргізіледі [11].

Платинаның келесі анықтамасы патша сұйықтығының ерітіндісінде жүргізілді. Бұл әдісті күрделі құрамдағы сулы ерітінділердегі платинаны анықтау үшін ұсынуға болады. Стандартты ерітінділер таза аммоний хлороплатинатынан немесе таза платинадан дайындалады. Бастапқы ерітінді құрамында хлорсутектің 2% (көлемі бойынша) сулы ерітіндісінде 1 мг/мл платина бар. Қалған стандартты ерітінділер 2% сутегі хлоридінің ерітіндісін 10 есе таза ерітіндімен сұйырту арқылы дайындалады, оңтайлы аралық 10-200 мкг/мл концентрациясында анықталады [12].

Платина металдарын рентгендік спектрлік анықтау бастапқы рентген сәулесінің спектрлері (эмиссиялық әдіс) және қайталама спектрлер (флюорисценция әдісі) бойынша жүргізіледі. Талдау әдісі анодтарға белгілі бір көлемдер қолданылатын жиналмалы рентген түтіктерінің көмегімен жүзеге асырылады [13].

Эмиссия әдісінің кемшіліктері: ерітінділер мен ұшпа заттарды талдауға болмайды (үлгілер вакуумда болады) және рентген түтігінің әр өзгерісінде сорып алу керек. 2-әдістің сезімталдығы спектрлік сызықтар тіркелетін үздіксіз спектрдің күшті фонымен шектеледі. Соңғы жылдары платина металдарын талдаудағы эмиссия әдісі жоғарыда аталған кемшіліктерден туындаған флуоресценция әдісімен толығымен алмастырылды, яғни эмиссия әдісін өзгерту кезінде қолданылатын заттың аз мөлшерін талдау микрорентгеноспектральды әдіс болып табылады [14].

Технологиялық және аналитикалық мақсаттар үшін ерітінділерден платина тобындағы металдарды алудың ең перспективті әдістерінің бірі-экстракция. Бұл элементтерді күрделі құрамдағы ерітінділерден, соның ішінде құрамында платина-металдар аз ерітінділерден бөлуге мүмкіндік береді. Галоидты минералды қышқылдардың сулы ерітінділерінде платина металдары негізінен күрделі аниондар түрінде болады, сондықтан анион алмасу түріндегі экстрагенттер осы элементтерді оқшаулау үшін кеңінен қолданылады, олардың ішіндегі ең тиімдісі-аминдер мен төрттік аммоний негіздерінің тұздары [15].

Осы органикалық негіздердің негізділігінің артуына байланысты экстракция қабілеті бірінші, екінші, үшінші аминдер мен төрттік аммоний негіздерінің тұздарына қарай өсетіні анықталды. Платина металдарының алынған қосылыстарының құрамы анықталды және органикалық фазада хлор кешендерін алу кезінде мономерлі күрделі аниондар мен иондық ассоциациялар пайда болатындығы анықталды. Сонымен қатар, амин жүйелерінде платина металының атомымен үйлесетін амин молекулалары бар кешендер пайда болуы мүмкін. Бұл реакцияларға қабілеттілік қатарлар бойынша артады: үшіншілік < екіншілік < біріншілік аминдер. Платина металдарының технологиялық процестері мен аффинажында төртінші аммоний негіздерінің аминдері мен тұздарын қолдану платиноидтарды органикалық фазадан өңдеудің қиындықтарына байланысты әлі де шектеулі. Мұның себептері аминдер бар жүйелерде салыстырмалы түрде аз тұрақты, кинетикалық тұрақты және салыстырмалы түрде оңай қалпына келетін иондық ассоциациялармен бірге кинетикалық инертті кешендер пайда болуы мүмкін, олар Аминді металл атомымен тікелей байланыстыра алады, оларды қайта бөлу мүмкін емес [16].

Платина металдарын төрттік аммоний негіздерінің тұздарымен алу кезінде органикалық фазада термодинамикалық тұрақты қосылыстар пайда болады, олардың реэкстракциясы да қиын. Осыған байланысты экстракция процестерін едәуір жеңілдететін экстрагенттер ретінде органикалық қышқылдар мен органикалық негіздердің тұздары (екілік экстрагенттер) бар дәстүрлі емес жүйелерге көшу үлкен ғылыми және практикалық қызығушылық тудырады. Платина металдарының екілік экстракциясы бұрын зерттелген жоқ. Платина металдарын аминдермен алу туралы алынған мәліметтер екілік экстрагенттермен күрделі экстракция жүйелерін одан әрі талдау үшін пайдаланылды [17].

Азот-органикалық реагенттер тұтастай алғанда жағымды жағынан дәлелденгеніне қарамастан, олардың көпшілігін практикалық қолдану бірқатар себептермен шектеледі, олардың ішінде экстрагенттердің қышқыл сулы ерітінділерде ерігіштігі, су фазасының қышқылдығы төмен ортадан экстрактивті емес қосылыстардың пайда болуы, еріткішті таңдау мәселесі және т. б. Платина тобындағы металдарды оқшаулаудың заманауи экстракциялық әдістері экстрагенттерді таңдаудың ұтымды тәсілдері (қол жетімділік пен селективтілік тұрғысынан) және экстракцияның бір кезеңінде мақсатты металды бөліп алуға, оны ілеспе металдардан бөлуге мүмкіндік беретін процестерді дамыту болып табылады. Осы тұрғыдан алғанда, құрамында азот бар жаңа қосылыстарды асыл металдардың экстрагенттері ретінде іздеу және зерттеу өте маңызды. Бис-ацилденген диэтилентриамин сияқты реагенттердің асыл және түсті металдарға қатысты экстракциялық қасиеттерін зерттеу салыстырмалы түрде жақында басталды. Сонымен, сульфатты және сәл қышқыл хлоридті ортадан Түсті металдарды оқшаулау үшін бис-ацирленген полиэтиленполиаминдер ұсынылды. Бұл қатардың қосылыстары платина металдарын тұз қышқыл ортасынан алу қабілетіне ие екендігі анықталды. Бұл Реактивтердің синтезі бастапқы реактивтерге қарағанда қарапайым және қол жетімді. Сулы фазада бис-ацирленген полиэтиленполиаминдер туындыларының ерігіштігінің артуы ерітінділердің қышқылдығының жоғарылауымен әлі де олардың қолданылу аясын айтарлықтай шектеді. Сондықтан, қол жетімді және арзан экстрагенттердің санын көбейту үшін белгілі бір платина металдарын қышқыл сулы ерітінділерде ерімейтін реагенттермен бөлуді зерттеу қызығушылық тудырады [18].

Сонымен қатар, қазіргі уақытта бір топтағы платина мен металдарды бөлудің тағы бір әдісі-техногендік қалдықтардан селективті оқшаулау. Бұл әдіспен, ең алдымен, палладий қоршалып, одан әрі зерттеулер жүргізілді.

Жүргізілген эксперименттер барысында процестің ұзақтығы неғұрлым жоғары болса, аммоний хлориді ерітіндісінің шығыны соғұрлым көп болатыны анықталды, бірақ сонымен бірге платинаның селективті тұндыру дәрежесі артады [19].

Тәжірибе нәтижелері өнеркәсіптік енгізу үшін негіз болып табылады, тетрахлоропалладий қышқылы тұндыру кезінде қалдық ерігінді болып табылады, ал тұнба аммоний гексахлороплатинаты (IV) түрінде түседі.

Маңызды әдістердің бірі-бұл күмісті таңдау. Ұсынылатын әдіс асыл металдарды гидрометаллургиялық өңдеу үшін, атап айтқанда, минералды және техногендік шикізатты қайта өңдеу кезінде алынатын түрлі концентраттардан тиімді алу және бөлу тәсілі ретінде пайдаланылуы мүмкін. Техникалық нәтиже-қолданылатын химиялық заттардың қарапайымдылығы мен үнемділігі және металдарды бөлу және тазалау уақытын қысқарту.

Қорытынды

Талқылауда платина (IV) иондарын алуда, анықтауда қолданылатын экстрагенттерді қышқылдық, негіздік, бейтарап топтарға бөлуге болады. Оның ішінде қышқылдық ортада платинаны бөліп алуға ықтималдылық беретіні спирттер, кетондар, тиоқосылыстар мен карбон қышқылдары.

Жеңіл балқитын экстрагенттерді қолдану жоғары дәрежеде алу, концентрлеу, гомогенді экстрактілердің есебінен матрицалық эффектілерді жоюға мүмкіншіліктерін береді. Жеңіл балқитын экстрагенттер негізіндегі үлгілер құрамы мен зерттелетін үлгілермен құрамы ұқсас және ұзақ уақыт аралығында (бірнеше жылдар бойы) қатты фазалы спектроскопия әдісінің қажетті анықтаулары үшін қатты үлгілер түрінде қолданыла алады. Бұл болашақта стандартты үлгілер дайындаудағы маңызды аналитикалық проблемаларды шешу үшін айтулы әдіс болып табылады.

Әдебиеттер тізімі:

1. Safarzadeh MS, Horton M, Van Rythoven AD. Review of recovery of platinum group metals from copper leach residues and other resources. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. - 2018. - 39(1) p.1-17.
2. Hayes PC. *Process Principles in Minerals & Materials Production*. 3rd ed. Australia: Hayes Publishing CO. - 2003. pp. 278-279.
3. Cramer LA. What is your PGM concentrate worth? In: *Third International Platinum Conference, «Platinum in Transformation»*, Johannesburg, South Africa: South African Institute of Mining and Metallurgy. - 2008. pp. 5-9.
4. Nell J. Melting of platinum group metal concentrates in South Africa. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*. – 2004. 104(7). p. 423-428.
5. Аналитическая химия платиновых элементов. / Под ред. А. П. Виноградова. М.: Наука, - 2012. - 616 С.
6. Бирюков А. А., Шленская В. И. О составе и константах устойчивости хлоридных комплексов двухвалентного палладия // *Журн. Неорган. химия*. 2004. - т. 9. вып. 4. - с. 813-816.
7. Шленская В. И., Бирюков А. А. Спектрофотометрическое исследование хлоридных и бромидных комплексов палладии(II) в ультрафиолетовой области // *Журн. Неорган. химия*. - 2006. - т. 11. вып. 1. - С. 54-59.
8. Леванда О. Ю., Моисеев И. И., Варгафтик М. Н. Потенциометрическое исследование комплексов палладии(II) с ионами хлора. *Сер. хим.* - 2008. № 10. - С. 226-237.
9. Kaszonyi A., Voitko J., Hrusovsky M. Study of the character of complexes in aqueous Pd/Cb solution by measuring mean molar masses // *Collect. Czech. Chem. Comm.* - 2008. - V. 43. № 11. - P. 302-306.
10. Вульфсон С. Г., Глебов А.Н., Нагайцева И. Г. и др. Состав, свойства и строение хлоридов палладии (II) в водных растворах. *Сер. хим.* 2010. - № 11. - С. 243-247.
11. Казакова В. И., Птицын Б. В. гидролиз комплексных галогенидов палладии // *Журн. неорган. химия*. - 2007. - Т. 12. вып. 3. - С. 620-625.

12. Elding L.I. Stabilities of platinum(II) chloro and bromo complexes and kinetics for anation of tetraaquaplatinum(II) ion by halides and thiocyanate // *Inorg. chim. Acta.* - 2008. - V. 28. № 2 - P. 255-262.
13. Elding L.I., Leden I. On the stepwise dissociation of tetrachloridoplatinate(II) ion in aqueous solution. I. Equilibria at 25°C // *Acta chem. scand.* - 2006. - V. 20. № 3. - P. 706-715.
14. Elding L.I. Acid hydrolysis of tetrabromoplatinate (II) and bromide anation of tribromo-aquaplatinate (II) // *Acta chem. scand.* - 2009. - V. 24. № 7. - P. 2546-2556.
15. Carr C., Goggin P.L., Goodfellow R.I. A platinum-195 NMR study of the solvolysis products of hexachloroplatinate(IV) // *Inorg. chim. Acta.* - 2004 - V. 81. № 2 - P. L25-L26.
16. Кукушкин Ю. Н. химия координационных соединений: Учеб. пособие для студентов хим. и хим.-технол. спец. вузов. М.: Высш. шк., 2005. - 455 С.
17. Davies J.A., Hartley F.R., Murray S.G. Hard ligands as donors to soft metals. Part.3. Cationic bis(solvent) complexes of palladium; cations for catalysis// *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* - 2008. - P. 224-229.
18. Кукушкин Ю. Н., Панина Н.С., Яковлев В.Н. О причинах различия собственных комплексов никеля, палладии и платины // *Координац. химия.* 2005. - т. 11. вып. 5. - С. 579-589.
19. Сибирская В. В., Кукушкин Ю. Н. Тиоамидные комплексные соединения платиновых металлов // *Коорд. химия.* 2008. - Т. 4, вып. 7. - С. 963-991.
20. Murray S.G., Hartley F.R. Coordination chemistry of thioethers, selenoethers and telluroethers in transition-metal complexes. // *Chem. Rev.* 2011. - V. 81. № 4. - P. 365-414.
21. Hartley F.R., Murray S.G., McAuliffe C.A. Monomeric complexes of palladium(II) and platinum(II) with a series of open-chain tetrathioether ligands prepared from complexes of weak donor ligands // *Inorg. Chem.* 2009. - V. 18. № 5. - P. 194-197.

М. Киікбай, Г.Қанай, С.С.Досмағанбетова, К.С.Тосмағанбетова

Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Методы определения и экстрагенты, используемые для извлечения платины (обзор)

Аннотация. В данной работе проведен систематический обзор литературы по методам определения ионов платины (IV) и экстрагентам, применяемым для их извлечения.

В обзорной статье рассмотрены химические, физические и физико-химические методы определения. Среди них большое внимание уделено селективным и чувствительным спектроскопическим методам.

Рассмотрено несколько групп реагентов и экстрагентов, применяемых для извлечения платины из многокомпонентных объектов. Среди них можно назвать фосфорорганические (трибутилфосфат, ди-2-этилгексилфосфорная кислота), высокомолекулярные алифатические спирты, дифенилтиомочевину, органические сульфиды, выделенные из высокосернистых нефтей, бинарные экстрагенты на основе кислородсодержащих и серосодержащих кислот, а также вторичных (R_2NH_2A), третичных (R_3NHA) аминов, диаминов и четвертичных аммониевых оснований (R_4NA).

Практически общими для всех применяемых экстрагентов (хлороформ, диэтиловый эфир, четыреххлористый углерод и др.) недостатками являются их достаточно высокая растворимость в воде, токсичность, летучесть, пожароопасность. Поэтому принципиально важным становится подбор таких экстракционных систем, в которых сочетались бы эффективность органических реагентов и применение таких экстрагентов, которые устраняют недостатки жидких органических растворителей. В качестве таких экстрагентов могут быть использованы так называемые легкоплавкие органические вещества, которые не растворяются в

воде, нетоксичны, пожаробезопасны, обладают высокой экстракционной емкостью, селективностью, чувствительностью к малым содержаниям элементов.

Ключевые слова: платина, платиновые металлы, извлечение, определение, экстракция, экстрагент, спектроскопия, фотометрия.

M. Kiikbay, G. Qanai, C.C. Dosmagambetova, K.S. Tosmagambetova
L. N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan.

Methods of determination and extractants used in the isolation of platinum (review)

Abstract. There is carried out a systematic review of the literature on methods for determining platinum (IV) ions and extractants used for their extraction in the article.

The article considers chemical, physical, and physico-chemical methods of determination. Also, the authors of the article focused on selective and sensitive spectroscopic methods.

There are considered several groups of such reagents and extractants as organophosphorus (tributyl phosphate, di-2-ethylhexylphosphoric acid) diphenylthiourea, high-molecular aliphatic alcohols, organic sulfides isolated from high-sulfur oils, binary extractants based on oxygen-containing and sulfur-containing acids, as well as secondary (R_2NH_2A), tertiary (R_3NHA) amines, diamines, and quaternary ammonium bases (R_4NA). They were used for the extraction of platinum from multicomponent objects.

Practically common to all the extractants used (chloroform, diethyl ether, carbon tetrachloride, etc.) are their rather high solubility in water, toxicity, volatility, fire hazard.

Therefore, it is of fundamental importance to select such extraction systems that combine the effectiveness of organic reagents and the use of such extractants that would eliminate the disadvantages of liquid organic solvents. As such extractants, so-called low-melting organic substances can be used, which do not dissolve in water, are non-toxic, fire-safe, have a high extraction capacity, selectivity, and sensitivity to low content of elements.

Therefore, it is fundamentally important to select such extraction systems, which would combine the efficiency of organic reagents and the use of such extractants that eliminate the disadvantages of liquid organic solvents. As such extractants can be used so-called fusible organic substances, which are insoluble in water, non-toxic, fire-safe, have a high extraction capacity, selectivity, sensitivity to low element content.

Keywords: platinum, platinum metals, spectroscopy, photometry, extraction, extractant, determination, isolation.

References

1. Safarzadeh M. S., Horton M., Van Rithoven A.D. Review of the extraction of platinum group metals from leaching residues of copper and other resources. Review of mineral processing and extractive metallurgy. 2018. № 39(1), pp. 1-17
2. Hayes P.C. Technological principles in the production of minerals and materials. 3rd ed. Australia: Hayes Publishing CO; 2003. pp. 278-279
3. Kramer L. How much does your PGM concentrate cost? In: Third International Platinum Conference "Platinum in Transformation", Johannesburg, South Africa: South African Institute of Mining and Metallurgy. 2008. p. 5-9
4. Nell J. Smelting of platinum group metal concentrates in South Africa, Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 7(104), 423-428(2004).
5. A. P. Vinogradov. Analiticheskaya himiya platinovykh elementov [Analytical chemistry of platinum elements], (Nauka, Moscow, 2012. 616 p) [in Russian].

6. Biryukov A. A., Shlenskaya V. I. O sostave i konstantah ustojchivosti hloridnyh kompleksov dvuhvalentnogo palladiya [On the composition and stability constants of bivalent paladium chloride complexes]. ZHurn. Neorgan. Himiya, 9(4), 813-816(2004) [in Russian].
7. Shlenskaya V. I., Biryukov A. A. Spektrofotometricheskoe issledovanie hloridnyh i bromidnyh kompleksov palladii(P) v ul'traioletovoj oblasti [Spectrophotometric study of paladium(P) chloride and bromide complexes in the ultraviolet region]. ZHurn. Neorgan. Himiya, 11(1), 54-59(2006) [in Russian].
8. Levanda O. Yu., Moiseev I. I., Vargaftik M. N. Potenciometricheskoe issledovanie kompleksov palladii(P) s ionami hlora [Potentiometric study of k1 omplexing of paladium with chlorine ions]. 2008. P. 226-237 [in Russian].
9. Kasoniy A., Voitko Yu., Grusovsky M. Investigation of the nature of complexes in an aqueous solution of PdCb by measuring average molar masses. Czech. Chem. Comm., 43(11), 302-306(2008).
10. Wulfson S. G., Glebov A. Kh., Nagaiseva I. G., et al. Sostav, svoystva i stroenie hloridov palladii (P) v vodnyh rastvoreniyah [Composition, properties and structure of paladium(P) chlorides in aqueous solutions]. Ser. him. 11(1), 243-247 (2010) [in Russian].
11. Kazakova V. I., Ptisyn B. V. Gidroliz kompleksnyh galogenidov palladii [Hydrolysis of complex paladium halides] ZHurn. neorgan, himiya. 12(3), 620-625 (2007) [in Russian].
12. Elding L. I. Stability of platinum(II) chloro- and bromine complexes and kinetics of anation of tetraaquaplatin(II) ion by halides and thiocyanate, Acta chem. scand. 28(2), 255-262 (2008).
13. Elding L. I., Leden I. On the stepwise dissociation of the tetrachlorodoplatinate(II) ion in an aqueous solution. I. Equilibrium at 25°C, Acta chem. scand. 20(3), 706-715 (2006).
14. Elding L. I. Acid hydrolysis of tetrabromoplatinate (II) and bromide-anation of tribromo-uaplatinate (II). Acta chem. scand. 24(7), 2546-2556 (2009).
15. Carr S., Goggin P. L., Goodfellow R. I. NMR-study of the products of solvolysis of hexachloroplatinate (IY) by platinum-195. Inorg. chim. Acta. 81(2), L25-L26 (2004).
16. Kukushkin Yu. N. Himiya koordinacionnyh soedinenij [Chemistry of coordination compounds]: Ucheb. posobie dlya studentov him. i him.- tekhnol. spec. vuzov. [Textbook.stipend. help for students to him. I'm his.-technol. spes.] (Higher School, Moskva, 2005, 455 p) [in Russian].
17. Davis, J. A., Hartley, F. R., and Murray, S. G. Solid ligands as soft metal donors. Part 3. Cationic bis - (solvent) palladium complexes; cations for catalysis J. Chem. Soc. Dalton Trans. 224-229 (2008).
18. Kukushkin Yu. N., Panina Kh. S., Yakovlev B. Kh. O prichinah razlichiya sobstvennyh kompleksov nikelya, palladii i platiny [On the causes of differences in the properties of nikelá complexes, paladia i platinum] Koordinac. himiya., 11(5), 579-589 (2005) [in Russian].
19. Sibirskaya V.V., Kukushkin Yu. N. Tioamidnye kompleksnye soedineniya platinovyh metallov [Thioamide complex compounds of platinum metals] Koord. himiya., 4(7), 963-991 (2008) [in Russian].
20. Murray S. G., Hartley F. R. Coordination chemistry of thioesters, selenoesters and telluroethers in transition metal complexes. Chemical. ed., 81(4), 365-414 (2011).
21. Hartley, F. R., Murray, S., McAuliffe, S. A. Monomeric complexes of palladium(II) and platinum(II) with a series of open tetrathiophene ligands derived from complexes of weak donor ligands. Inorg. Chem., 18(5), 194-197 (2009).

Авторлар туралы мәлімет:

Киікбай М. - Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің 2 курс магистранты, Қажымұқан 13, Нұр-Сұлтан, Қазақстан.

Қанай Г. - Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің 2 курс магистранты, Қажымұқан 13, Нұр-Сұлтан, Қазақстан.

Досмағамбетова С.С. - Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің профессоры, химия ғылымдарының докторы, Қажымұқан 13, Нұр-Сұлтан, Қазақстан.

Тосмағанбетова К.С. - Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің доцент м. а. PhD доктор, Қажымұқан 13, Нұр-Сұлтан, Қазақстан.

Kiikbay M. - The 2nd year post-graduate student of the L.N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukhana str., Nur-Sultan, Kazakhstan.

Qanai G.- The 2nd year post-graduate student of the L.N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukhana str., Nur-Sultan, Kazakhstan.

Dosmagambetova S.S. – Professor of the L.N. Gumilyov Eurasian National University, Doctor of Chemical Sciences, 13 Kazhymukhana str., Nur-Sultan, Kazakhstan.

Tosmaganbetova K.S. – Associate Professor of the L.N. Gumilyov Eurasian National University, Candidate of Chemical Sciences, 13 Kazhymukhana str., Nur-Sultan, Kazakhstan.