

Характеристика состава исходного и гидрированного растительного масла «Слобода»

Объем масла 50 мл, катализатор — 0,1% Pd на углеродном наноматериале, масса катализатора — 46 мг, температура 180 °С, скорость перемешивания 1000 об./мин

Наименование показателя	Исходное растительное масло	Масло после гидрирования на катализаторе
Жирынокислотный состав триглицеридов масла, в % к сумме кислот:		
Пальмитиновая C _{16:0}	6,6	6,6
Стеариновая C _{18:0}	4,0	14,5
Олеиновая C _{18:1}	18,6	66,1
Линолевая C _{18:2}	69,3	10,1
Арахидиновая C _{20:0}	0,4	0,4
Гондоиновая C _{20:1}	0,3	0,2
Бегеновая C _{22:0}	0,8	0,8
Йодное число, г I ₂ /100г	136,3	75,0
Массовая доля транс-изомеров в пересчете на метилэлаидат, %		30,2
Температура плавления, °С		34,5

ЛИТЕРАТУРА

1. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. СПб.: Химиздат, 2005, 915 с.
2. Tzuj J. Palladium reagents and catalysts-innovations in organic syntheses. Chichester.: John Wiley & sons, 1995, 595 p.
3. Grove D.E. Plat. Met., 2002, v. 46, № 1, p. 48.
4. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я. и др. Фуллерены. М.: Экзамен, 2004, 687 с.
5. Потехин В.В., Мацура В.А., Украинцев В.Б. Ж. общей химии, 2000, т. 70, вып. 6, с. 886.
6. Мацура В.А., Потехин В.В., Украинцев В.Б. Там же, 2002, т. 72, вып. 1, с. 113.
7. Мацура В.А., Потехин В.В., Платонов В.В. и др. К.А. Там же, 2003, т. 73, вып. 12, с. 2009.
8. Потехин В.В., Мацура В.А., Соловьева С.Н., Потехин В.М. Кинетика и катализ, 2004, т. 45, вып. 3, с. 407.
9. Потехин В.В., Соловьева С.Н., Потехин В.М. Ж. общей химии, 2004, т. 74, вып. 5, с. 709.
10. Мацура В.А., Панина Н.С., Потехин В.В. и др. Там же, 2004, т. 74, вып. 7, с. 1057.
11. Патент РФ № 2240182, Б.И., № 32, 2004 г.
12. Пищевая и перерабатывающая промышленность, сер.20, «Масло-жировая промышленность», 1995, вып. 1–2, с. 1–92.
13. Заявка на патент РФ № 2004122610/13024399.

УДК 543.421:549.271.3:543.544.19

Экстракционно-хроматографическое выделение палладия из кислых растворов для последующего атомно-абсорбционного определения

Л. Н. Москвин, Н. М. Якимова

ЛЕОНИД НИКОЛАЕВИЧ МОСКВИН — доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, заведующий кафедрой аналитической химии Санкт-Петербургского государственного университета (С-ПбГУ). Область научных интересов: методы разделения и концентрирования в аналитической химии и радиохимии, химические технологии в атомной энергетике.

НИНА МИХАЙЛОВНА ЯКИМОВА — кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии С-ПбГУ. Область научных интересов: методы разделения и концентрирования в аналитической химии, атомный спектральный анализ.

198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., д.26, С-ПбГУ, кафедра аналитической химии, E-mail leonid.moskvin@pobox.spbu.ru

Введение

Определение платиновых металлов в объектах сложного состава, к которым относятся руды, отходы их переработки, катализаторы, биологические материалы и лекарственные препараты, до сих пор является трудной аналитической задачей. Сложность связана как с низкими концентрациями платиновых металлов в анализируемых объектах, так и с влиянием матричного состава на величину аналитического сигнала. Сказанное в полной мере относится и к определению палладия.

Одним из наиболее распространенных методов определения платиновых металлов является атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией (ЭТААС) с характерной высокой селективностью и низкими пределами обнаружения (ПО). Для палладия ПО в солянокислых растворах в отсутствие матричных влияний составляет — 0,05 мкг/л. При переходе к анализу реальных растворов, например, после разложения твердых образцов, это значение ПО может не достигаться из-за неспектральных помех, создаваемых сопутствующими элементами. Последние обусловлены взаимодействием платиновых металлов с анионами и катионами, присутствующими в анализируемом растворе, а также взаимодействиями в твердой и газообразной фазах в атомизаторе [1]. На величину аналитического сигнала платиновых металлов сильно влияют сопутствующие элементы, такие как железо, никель и медь. Это влияние необходимо учитывать в каждом конкретном случае. Разработан ряд приемов, позволяющих уменьшить неспектральные помехи. Это пиролизное покрытие графитовых трубок в ЭТА, выбор оптимальной температурной программы. Данные об использовании буферов при ЭТААС определении платиновых металлов достаточно противоречивы. Действие каждого буфера ограничено определенным уровнем мешающих элементов, что не позволяет в большинстве случаев проводить прямое определение платиновых металлов в реальных объектах.

Применение различных способов коррекции неселективного поглощения позволяет устранять так называемые спектральные помехи, но не решает проблемы устранения матричных помех, обусловленных химическим взаимодействием платиновых металлов с сопутствующими примесями в анализируемом растворе, в твердой и газообразной фазах в атомизаторе. В последнем случае общим решением может быть только предварительное отделение аналитов от сопутствующих примесей.

Ранее было показано [2], что при ЭТААС определении платины удобным методом ее предварительного концентрирования и отделения от сопутствующих примесей является экстракционная хроматография. Настоящая работа посвящена выбору условий устранения мешающего влияния ионов железа(III), меди и никеля при ЭТААС определении палладия.

Условия эксперимента

Растворы платины и палладия. Исходный раствор Pd(II) (20 мг/л) готовили растворением при нагревании точной навески металлического палладия в смеси (3 : 1) HCl и HNO₃. После растворения металла растворы упаривали до влажных солей, несколько раз

обрабатывали при нагревании концентрированной HCl и HClO₄ для удаления оксидов азота. Растворы с меньшими концентрациями платины и палладия готовили разбавлением исходных растворов деионированной водой и HCl соответствующей концентрации.

Экстракционно-хроматографическая колонка. В качестве носителя неподвижной фазы в экстракционно-хроматографической колонке использовали таблетку из пористого фторопласта Ф-4М диаметром 12 мм и длиной 60 мм, изготовленную путем спекания в муфельной печи при температуре 375 ± 5 °С фракции 0,25—0,50 мм. Полученную таблетку фторопласта помещали в стеклянную колонку и пропускали через нее трибутилфосфат (ТБФ) в качестве неподвижной фазы, избыток которого вымывали 0,1 М HCl. Непосредственно перед операцией выделения Pd через колонку пропускали соляно-серноокислый раствор (0,1 М HCl и 4 М H₂SO₄). Скорость пропускания 0,5—1,0 мл/(см²·мин). Подготовленная таким образом колонка готова к работе. Использованные реактивы имели марку х.ч.

Выбор условий измерения. Измерения проводили на атомно-абсорбционном спектрометре МГА-915 с Зеемановской коррекцией неселективного поглощения, изготовленном фирмой «Люмэкс» (г. Санкт-Петербург). В качестве атомизатора используется стандартная графитовая кювета Массмана.

Выбор условий измерения аналитического сигнала является одним из важнейших этапов при разработке методики определения платины и палладия, так как необходимо одновременно создать условия для получения максимальной величины аналитического сигнала и исключить мешающее влияние сопутствующих компонентов пробы. Выбранные условия ЭТААС определения палладия из солянокислых растворов приведены в табл. 1. Стандартные и анализируемые растворы палладия наносили на платформу Львова, помещенную в кювету Массмана. С учетом последующего включения в схему анализа операции экстракционно-хроматографического выделения палладия при выборе условий пробоподготовки для последующего атомно-абсорбционного определения учитывалось присутствие в элюате органических примесей. Для удаления органических веществ была введена стадия пиролиза. Температура пиролиза была выбрана 680 °С. В этом случае происходит удаление органических составляющих и разрушение комплексов палладия.

Выбор оптимальной температуры атомизации производился по зависимости величины аналитического

Таблица 1

Условия определения палладия методом ЭТААС с платформой Львова

Операция	Время, с	T, °С	Расход аргона, л/мин
Сушка	30	130	0,5
Пиролиз	5	680	0,2
Атомизация	1	2310	0
Очистка	1,5	2350	0,5
Пауза	50		

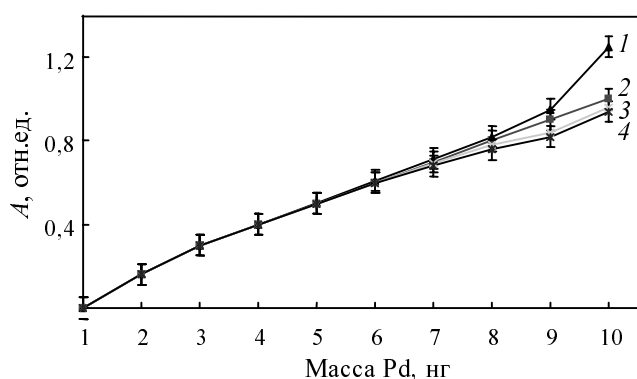


Рис. 1. Зависимость сигнала ЭТААС от количества палладия в пробе при различной кислотности раствора Pd(II):

1 — 0,01 М HCl; 2 — 0,1 М HCl; 3 — 0,15 М HCl; 4 — 0,3 М HCl

сигнала от температуры. Максимальная величина аналитического сигнала была достигнута при 2310 °С. Дальнейшее увеличение температуры нежелательно по двум причинам. Во-первых, возможно искажение суммарного контура, а, во-вторых, высокотемпературная атомизация приводит к быстрому износу внутренней поверхности печи Массмана.

Исходя из известного факта зависимости величины и воспроизводимости аналитического сигнала от состава и кислотности вводимых в атомизатор растворов [1, 3], была получена серия градуировочных кривых для солянокислых растворов палладия с различными концентрациями HCl. На рис. 1 приведены градуировочные зависимости, полученные при введении в атомизатор разных объемов растворов с концентрацией палладия 0,20 мг/л в 0,01; 0,1; 0,15; 0,3 моль/л соляной кислоте. Как видно из рисунка, наблюдаются значимые расхождения аналитического сигнала при содержании палладия в атомизаторе больше 10 нг. Пропорциональное содержанию палладия изменение аналитического сигнала в атомизаторе, наиболее близкое к линейной зависимости, проявляется при введении в атомизатор раствора палладия в 0,1 М HCl.

Влияние сопутствующих металлов

Как уже отмечалось выше на аналитический сигнал, формирующийся в электротермическом атомизаторе, особенно в таком, как кювета Массмана, оказывает влияние матричный состав пробы. В растворах платины и палладия, полученных, например, при переработке руд и минералов, в существенно больших концентрациях могут присутствовать такие металлы как железо, никель и медь. На рис. 2 приведены зависимости аналитического сигнала палладия, полученные при введении в атомизатор растворов палладия с различными концентрациями железа, меди и никеля. Из рисунка видно, что железо, медь и никель оказывают значимое влияние при концентрациях, в 1000 раз превышающих концентрацию палладия. При этом в присутствии железа и никеля аналитический сигнал уменьшается, а в присутствии меди — увеличивается. Можно предположить, что наблюдаемые эффекты связаны с образованием в атомизаторе интерметалли-

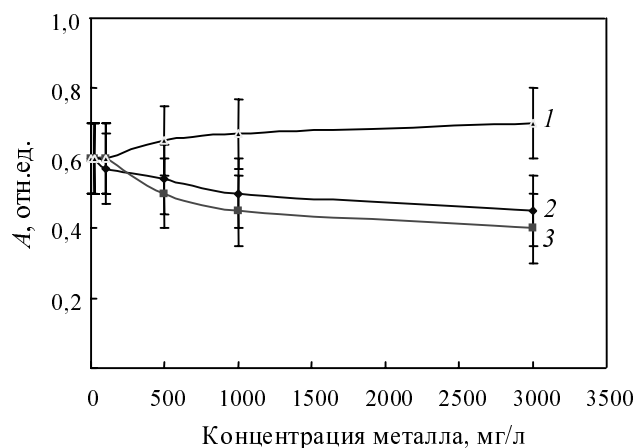


Рис. 2. Изменение аналитического сигнала палладия при разных концентрациях сопутствующих металлов в пробе:

1 — Cu(II); 2 — Ni(II); 3 — Fe(III)

дов палладия с сопутствующими элементами, которые отличаются разной прочностью и летучестью. Эта же причина может объяснить и необходимость проведения дополнительной многократной очистки графитовой кюветы при введении в атомизатор растворов, содержащих сопутствующие металлы. По-видимому, образующиеся соединения палладия с медью, никелем и железом сначала оседают на стенках кюветы, а затем повторно атомизируются.

Таким образом, для получения правильных результатов при определении палладия в присутствии железа, никеля и меди необходимо устранять их влияние. Возможны два варианта. Первый — использование градуировочных растворов, содержащих в своем составе железо, никель и медь в известных концентрациях, чтобы учесть их вклад в величину аналитического сигнала. Второй — отделение палладия от железа, меди и никеля. Второй вариант представляется наиболее предпочтительным, учитывая возможный переменный состав анализируемых растворов, а следовательно, и трудность учета влияния сопутствующих металлов на изменение аналитического сигнала палладия.

Экстракция палладия

При выборе условий предварительного выделения палладия использовались полученные ранее данные по экстракции палладия из смешанных соляносернокислых растворов [4] для экстракционно-хроматографического выделения палладия с одновременным отделением от ионов железа(III), меди и никеля.

Достаточно высокие коэффициенты распределения и селективности достигаются при экстракции Pd(II) ТБФ из соляно-сернокислых растворов с концентрацией соляной кислоты 0,01–0,1 М и с концентрацией серной кислоты 4–6 М. К таким составам растворов достаточно легко перейти после сернокислотного вскрытия руд, минералов и вторичного сырья.

В сочетании с полной обратимостью экстракции кислородсодержащими экстрагентами высокие значения коэффициентов распределения открывают возможность экстракционно-хроматографического выделения и разделения платиновых металлов из отно-

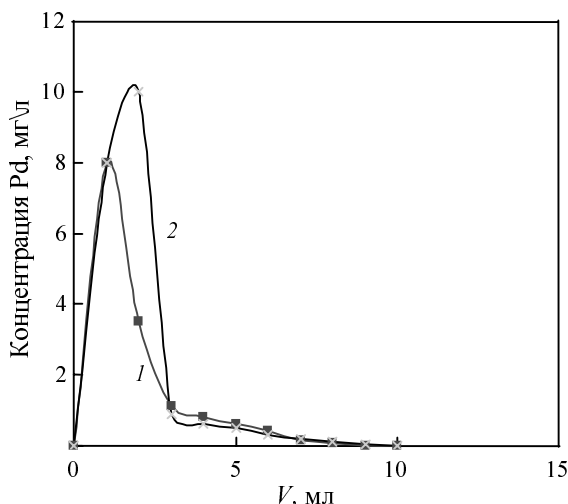


Рис. 3. Кривые элюирования Pd(II):
1 — 0,01 М HCl, 2 — 0,1 М HCl

сительно больших объемов раствора. Обратимость процесса экстракции Pd(II) ТБФ в сочетании с характером зависимости коэффициентов распределения от концентрации кислот в водном растворе открывает возможность осуществлять элюирование палладия из колонки растворами соляной кислоты низких концентраций (0,01—0,1 М). Эти условия элюирования хорошо сочетаются с оптимальным составом растворов для последующего ЭТААС определения палладия.

Оптимальным для введения в экстракционно-хроматографическую колонку является раствор палладия в 0,01 М HCl + 4 М H₂SO₄. Выбранный состав раствора обеспечивает максимальные значения коэффициентов распределения палладия и минимальные сопутствующих железа(III), никеля(II) и меди(II).

В качестве элюентов были испытаны растворы соляной кислоты с концентрациями 0,01 и 0,1 М. На рис. 3 представлены кривые элюирования, полученные при выделении палладия на экстракционно-хроматографической колонке из 100 мл раствора, содержащего 0,02 мг/л Pd в 0,01 М HCl + 4 М H₂SO₄ и при последующем элюировании 0,01 М HCl — кривая 1 и 0,1 М HCl — кривая 2.

Наблюдаемые различия в форме пиков оказались не существенными, поэтому в дальнейшем для элюирования был выбран раствор 0,1 М HCl, как более близкий ранее выбранным условиям ввода пробы в атомизатор. При этом наблюдается 25-кратное концентрирование Pd(II), исходя из получаемого объема элюента 4 мл.

На основании проведенных исследований была выбрана следующая схема атомно-абсорбционного определения Pd(II) с экстракционно-хроматографи-

Таблица 2

Результаты ЭТААС определения палладия в образцах медных сплавов с экстракционно-хроматографическим отделением от меди(II)

Образец	Определение с предварительным выделением и концентрированием		C _{ат} , мкг/г
	C, мкг/г	Среднеквадратичное отклонение*, s	
1	1,5±0,2	0,16	1,6±0,1
2	0,31±0,06	0,045	0,29±0,05

* Рассчитано для 5 параллельных измерений и вероятности 0,95

ческим отделением от железа(III), меди(II) и никеля(II). Определенный объем анализируемого раствора Pd(II) в смешанном растворе (0,01 М HCl + 4 М H₂SO₄) пропускают через экстракционно-хроматографическую колонку с ТБФ в качестве неподвижной фазы. Колонку промывают соляносернокислым раствором (0,01 М HCl и 4 М H₂SO₄). Pd(II) элюируют 4 мл 0,1 М HCl.

Схема определения была апробирована на образцах медных сплавов с известным (аттестованным) содержанием палладия. Навески медного сплава растворяли в конц. H₂SO₄. При этом в раствор вместе с медью переходили ионы Pd(II). Далее в раствор добавляли соляную кислоту до выбранного состава (0,01 М HCl и 4 М H₂SO₄) и проводили экстракционно-хроматографическое отделение Pd(II) от Cu(II) по указанной выше схеме. В элюатах определяли содержание палладия методом ЭТААС при выбранных ранее условиях. Результаты определения с указанием доверительных интервалов (Δx), рассчитанных для пяти параллельных определений с вероятностью 0,95, представлены в табл. 2. В последнем столбце таблицы указаны аттестованные значения концентрации палладия. Как видно, результаты определения палладия совпадают с аттестованными значениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия платиновых металлов. Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. М.: Едиториал УРСС, 2003, 592 с.
2. Москвин Л.Н., Якимова Н.М., Алексеева И.А. Ж. аналит. химии, 2005, т. 60, № 1, с. 41—44.
3. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. 2. СПб: НПО «Мир и Семья», 2003, 980 с.
4. Москвин Л.Н., Григорьев Г.Л., Красноперов В.М. Ж. прикл. спектр., 1983, т. 56, № 5, с. 1153—1156.