

不对称亚砷 BSO 萃取铂的性能及机理研究

陈柱慧

(湖南城建职业技术学院, 湖南 湘潭 411101)

摘要: 研究了不对称亚砷 BSO 从盐酸介质中萃取铂的性能和机理。结果表明: 待萃液 Pt(IV)浓度为 $1.000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, HCl 浓度为 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ BSO-煤油按相比 1:1 混合萃取 Pt(IV), 经过 5 min 的萃取振荡, 萃取率可达 99.55%。亚砷 BSO 萃取 Pt(IV)的反应是放热反应, 分配比随温度的升高而下降, 反应焓为 $-12.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。通过斜率法、紫外-可见光谱和红外光谱分析表明, 在 $1 \sim 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 范围内, BSO 萃取 Pt(IV)的机理为酸性离子缔合萃取, 萃合物组成可能为 $[2(\text{BSOH}^+)] \cdot [\text{PtCl}_6^{2-}] \cdot [\text{BSO} \cdot \text{HCl}] \cdot [2\text{BSO}]_{(0)}$ 。

关键词: BSO; 萃取; 铂

中图分类号: TG146.3⁺³

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)06-1062-04

铂为重要的贵金属, 其化合物在催化和抗肿瘤方面的作用优越于其它金属化合物。特别是随着近年来汽车的快速发展, 汽车尾气成为城市大气污染的主要来源之一, 为了提高催化分解汽车尾气的效率, 许多国家均采用了含铂催化剂。含铂废料是宝贵的二次资源, 在资源有限的情况下, 加强铂二次资源的回收利用显得尤为重要。溶剂萃取技术已被广泛应用于回收和分离提纯铂族金属^[1~3]。人们对各类亚砷萃取铂的性能及机理的研究比较多^[4~6], 但大多数研究主要集中在直链亚砷、环状亚砷和对称亚砷上, 而不对称亚砷萃取铂的性能和机理的研究则很少报道, 本文研究了不对称亚砷 BSO 萃取铂的性能, 并探讨了其萃取机理。

1 实验

化学试剂: 萃取剂 BSO 由华南理工大学化学科学院纳米与萃取化学研究中心研制合成, BSO 为带苯环的不对称亚砷, 碳原子数为 12~15, 常温下为淡黄色液体, 低温下为白色固体, 特征 $\nu_{\text{S=O}}=1029.5 \text{ cm}^{-1}$; 无臭煤油 (工业纯); 氯化铵、氨水、浓盐酸及浓硝酸 (均为分析纯)。

仪器: 红外光谱仪(VECTOR33, 德国 Bruker 公司); 紫外-可见分光光度计 (UNICAM 500, 德国 Bruker 公司); WFX-IB 型原子吸收分光光度计(北京第二光学仪器厂); 电子天平(BS 110S, 北京赛多利斯天平有限公司); 恒温磁力搅拌器(JB-2 型, 上海雷磁新泾仪器有限公司)。

Pt(IV) 待萃液: 在电子天平上准确称取 1.000 g

高纯度的金属铂, 将其溶于王水中, 加热蒸发近干后用浓盐酸赶硝酸 3 次, 再次蒸干后, 用盐酸配成浓度为 $1.000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Pt(IV) 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 储备溶液。

有机相: 无臭煤油作为稀释剂加入合成亚砷 BSO 中, 配置成所需浓度的萃取剂。

定量吸取 Pt(IV)储备液在红外灯下烘干, 配成各种预定酸度的溶液, 加等体积的水相和有机相于 10 mL 具塞玻璃管中, 振荡萃取 5 min, 静置分相后, 取萃余液稀释到一定体积, 用原子吸收分光光度法测定铂的浓度, 有机相中铂的浓度用差减法求出。萃取实验在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 BSO 的萃铂性能实验

2.1.1 盐酸浓度对萃取率的影响

固定 Pt(IV)的起始浓度为 $1.000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 萃取剂的浓度分别为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 相比(O/A)为 1, 改变盐酸浓度从 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 到 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 不同盐酸浓度对萃取率的影响见图 1。

当盐酸浓度较低时, 不同浓度的萃取剂对铂的萃取率均很小, 当盐酸浓度增大时, 不同浓度的萃取剂对铂的萃取率均随盐酸浓度增大而迅速增大, 当 $[\text{HCl}] \geq 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 萃取率变化不大, 均已接近 100%, 因此本实验采用 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 作为实验酸度。

2.1.2 萃取剂浓度对萃取率的影响

固定 Pt(IV)的起始浓度为 $1.000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 盐酸浓度为 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 相比(O/A)为 1, BSO 的浓度从

收稿日期: 2008-06-28

作者简介: 陈柱慧, 女, 1981 年生, 硕士, 讲师, 湖南城建职业技术学院设备系, 湖南 湘潭 411101, E-mail: muhudie733@yahoo.com.cn

0.10 mol·L⁻¹ 变至 0.70 mol·L⁻¹，萃取率的变化见图 2。

由图 2 可知，在较低浓度范围内，BSO 萃铂的萃取率随萃取剂浓度的增大而迅速增大。当 [BSO]=0.7 mol·L⁻¹ 时，萃取率达到 99.72%，但该浓度有机相粘度大，振荡萃取后不易分相；而使用 0.5 mol·L⁻¹ 的 BSO 也能达到很高的萃取率（99.55%），且静止分相快。综合萃取剂用量和其它因素，本实验采用 0.5 mol·L⁻¹ 的 BSO 作为萃取剂。

2.1.3 萃取温度对分配比的影响

固定 Pt(IV) 的起始浓度为 1.000 g·L⁻¹，盐酸浓度为 4.0 mol·L⁻¹，萃取剂浓度为 0.5 mol·L⁻¹，将待萃液和有机相等体积置于 25 mL 的具塞磨口锥形瓶中，用恒温磁力搅拌器控制温度依次为 30、40、50、60、70 °C，达到指定温度时开始搅拌，搅拌时间为 5 min，考察 lgD·10³T⁻¹ 的关系，结果如图 3 所示。

根据热力学定律：

$$\frac{K_{ex}}{T} = -\frac{\Delta H^\theta}{RT^2}$$

当 [BSO] 和 [HCl] 固定时，K_{ex} 和 D 成正比，用 D 代替 K_{ex} 积分得

$$\lg D = -\Delta H^\theta / RT + C \quad (C \text{ 为常数})$$

用图解法，使图 3 中 lgD·10³T⁻¹ 直线斜率为 1.486，求得 ΔH^θ = -12.35 kJ·mol⁻¹，表明该反应为放热反应，因此升温不利于 BSO 萃取铂，反应一般在室温下进行。

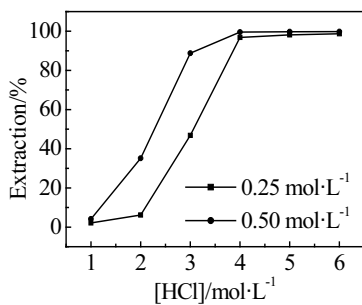


图 1 盐酸浓度对萃取率的影响

Fig.1 Effect of HCl concentration the percentage of extraction

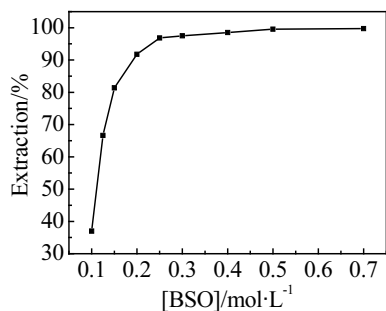


图 2 BSO 浓度对萃取率的影响

Fig.2 Effect of extractant concentration on the percentage of extraction

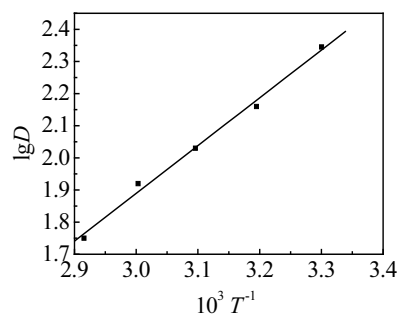


图 3 温度 1/T 对 lgD 的影响

Fig.3 Effect of 1/T on lgD

2.2 BSO 的萃铂机理

在盐酸介质中，铂主要以 PtCl₄²⁻ 和 PtCl₆²⁻ 2 种状态存在，同时也存在少量的 PtCl₅⁻ 和 PtCl₄ 等。一般情况下，铂的稳定价态为 Pt(IV) [7]。

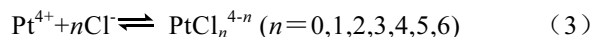
2.2.1 铂萃合物组成的确定

用斜率法测定萃合物的组成，假设 BSO 萃取 Pt(IV) 的反应如下：

Pt⁴⁺ + qBSO + mH⁺ + nCl⁻ = [PtCl_n⁴⁻ⁿ·(BSO)_q·(H⁺)_m]₍₀₎ (1)
其萃取平衡常数为

$$K_{ex} = \frac{[PtCl_n^{4-n}(BSO)_q(H^+)_m]_{(0)}}{[Pt^{4+}] \cdot [H^+]^m \cdot [Cl^-]^n \cdot [BSO]^q} \quad (2)$$

Pt(IV) 在水相中的离子平衡：



其积累络合常数：

$$\beta_n = \frac{[Pt_n^{4-n}]}{[Pt^{4+}] \cdot [Cl^-]^n} \quad (4)$$

$$\beta_1 = 2.79 \times 10^4, \beta_2 = 3.37 \times 10^3, \beta_3 = 5.62 \times 10^4$$

$$\beta_4 = 2.9 \times 10^5, \beta_5 = 3.9 \times 10^5, \beta_6 = 4.9 \times 10^5$$

水相中 Pt 的总浓度：

$$C_{Pt} = \sum [PtCl_n^{4-n}] = [Pt^{4+}] \left(1 + \sum \beta_n [Cl^-]^n \right) \quad (5)$$

分配比：

$$D = \frac{C_{Pt(0)}}{C_{Pt}} = \frac{K_{ex} \cdot [Pt^{4+}] \cdot [H^+]^m \cdot [Cl^-]^n \cdot [BSO]^q}{[Pt^{4+}] \cdot \left(1 + \sum \beta_n [Cl^-]^n \right)} \quad (6)$$

两边取对数得

$$\lg D = \lg K_{ex} + q \lg [BSO] + m \lg [H^+] + \frac{\lg [Cl^-]^n}{1 + \sum \beta_n (Cl^-)^n} \quad (7)$$

2.2.2 q 值的确定

保持料液的酸度、[Cl⁻] 不变，(7) 式可简化为

$\lg D = q \lg [\text{BSO}] + C$ (C 为常数)。

做 $\lg D - \lg [\text{BSO}]$ 关系图, 由斜率法求得配位数 q , 固定 Pt (IV) 的起始浓度为 $1.000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 盐酸浓度为 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 改变亚砷浓度, 测定铂的分配比, 结果如图 4 所示。当 $[\text{HCl}] = 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\lg D - \lg [\text{BSO}]$ 关系为一直线, 直线斜率为 5.05, 取整数则 q 值为 5。

2.2.3 m 值的确定

保持 BSO 的浓度不变, (7) 式可简化为

$$\lg D = m \lg [\text{H}^+] + C \quad (C \text{ 为常数})$$

做 $\lg D - \lg [\text{H}^+]$ 关系图, 由斜率法求得配位数 m , 固定 Pt (IV) 的起始浓度为 $1.000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 萃取剂浓度为 0.3 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 用 NaCl 控制溶液的离子强度, $[\text{Cl}^-]$ 浓度为 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 改变 $[\text{H}^+]$ 浓度由 0.5 至 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 实验结果见图 5。当 $[\text{H}^+]$ 浓度处于 $0.5 \sim 4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\lg D - \lg [\text{H}^+]$ 是一条直线, 直线斜率分别为 3.26 和 3.18 , 取整数 m 值为 3。

2.2.4 $[\text{Cl}^-]$ 对 $\lg D$ 的影响

有机相为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ BSO、铂待萃液浓度为 $1.000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、固定 $[\text{H}^+]$ 为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 通过添加一定量的 NaCl 改变 $[\text{Cl}^-]$, 考察 $[\text{Cl}^-]$ 对 $\lg D$ 的影响, 实验结果如图 6 所示。从图 6 可知, 铂的分配比随着 $[\text{Cl}^-]$ 的增大而增大, 在 $[\text{Cl}^-] < 4.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内, $\lg D$ 与 $\lg [\text{Cl}^-]$ 存在一定的线性关系。从 Pt(IV) 在水相中的离子平衡可知, 铂的分配比随着 $[\text{Cl}^-]$ 的增大而增大的原因是由于 $[\text{Cl}^-]$

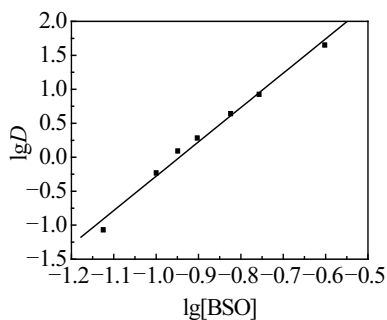


图 4 亚砷浓度对分配比的影响

Fig.4 Effect of $\lg [\text{BSO}]$ on $\lg D$

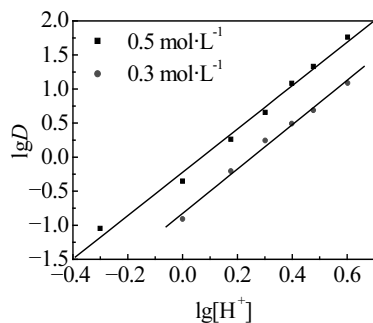


图 5 $[\text{H}^+]$ 浓度对分配比的影响

Fig.5 Effect of $\lg [\text{H}^+]$ on $\lg D$

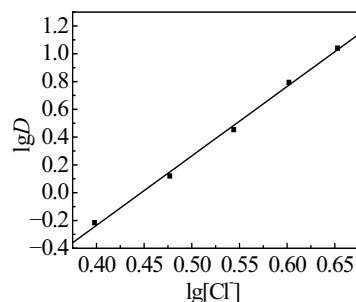
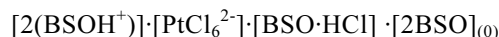


图 6 $[\text{Cl}^-]$ 浓度对分配比的影响

Fig.6 Effect of $\lg [\text{Cl}^-]$ on $\lg D$

的增大有利于生成 PtCl_6^{2-} , 从而有利于萃取反应的进行。根据电荷平衡原理得 $4 + m - n = 0$, 则 $n = 4 + m = 7$, 所以萃取反应式可能为



2.3 BSO-Pt (IV) 的萃合模式确定

2.3.1 萃合物的红外光谱

用 BSO 多次分别萃取 $[\text{HCl}] = 4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铂溶液至饱和, 分出有机相, 做红外光谱 IR (见图 7)。

由图 7 可知: BSO 萃取铂前的 $\text{S}=\text{O}$ 吸收峰在 $\nu = 1029.5 \text{ cm}^{-1}$ 处, BSO 萃铂后得到的载铂有机相其 $\text{S}=\text{O}$ 特征吸收峰移至 1031.9 cm^{-1} 处, 且峰的强度明显下降, 该峰为残留在有机相中的 BSO。在 964.2 cm^{-1} 处出现新的吸收峰, 说明亚砷通过氧原子与铂发生配位。该峰的出现可能有 2 个来源, 1 个来源是通过氧与铂配位, 亚砷直接以中性配位萃取机理萃取铂所产生的; 另 1 个来源是亚砷以离子缔合机理萃铂生成的萃合物发生内配位转变而产生的。萃铂有机相在 3400 cm^{-1} 附近有不明显的水峰, 说明萃合物中可能存在缔合水。

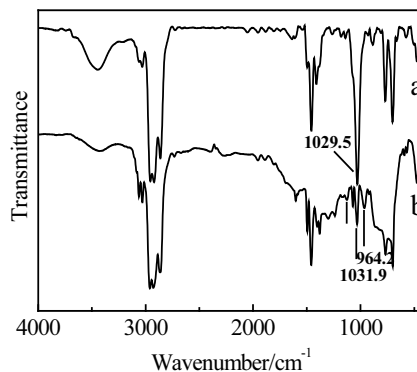


图 7 BSO 萃取剂及其 BSO-Pt (IV) 萃合物的红外光谱

Fig.7 IR spectra of BSO (a) and BSO-Pt(IV) (b) complex

($4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl)

2.3.2 萃合物的紫外-可见光谱

图 8 所示的是盐酸浓度为 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水相 Pt(IV) 和 BSO 萃取 Pt(IV) 后的紫外-可见光谱。由图可见, 水相 Pt(IV) 的最大吸收峰出现在 262 nm 处, 萃合物的最大吸收峰出现在 265.5 nm 处, 两者最大吸收峰位置相近, 说明 PtCl_6^{2-} 被 BSO 萃取时, 其结构形式并未发生改变, 进一步说明 PtCl_6^{2-} 只是与 BSOH^+ 以离子缔合形式结合。

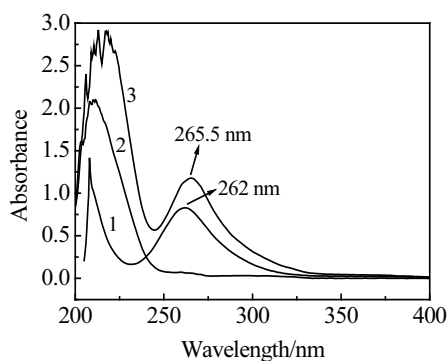


图 8 Pt(IV) 水相, BSO 和萃合物的紫外-可见光谱

Fig.8 UV-Visible spectra of aqueous solution of Pt(IV), BSO and BSO-Pt(IV) complex: 1-Pt(IV) in $4.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl, 2-BSO, 3-BSO-Pt(IV)

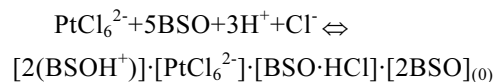
3 结 论

1) 合成的不对称亚砷 BSO 对盐酸介质中的 Pt(IV) 有很好的萃取性能, 当待萃液 Pt(IV) 浓度为 1.000

$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, HCl 浓度为 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 用 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ BSO 按相比(O/A)1:1 混合萃取 Pt(IV), 经过 5 min 的萃取振荡时间, 萃取率可达 99.55%。

2) BSO 萃取 Pt(IV) 的反应是放热反应, 分配比随温度的升高而下降, 反应焓为 $-12.35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此萃铂一般在室温下进行。

3) 在 $1\sim 5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 范围内, BSO 萃取铂的反应为酸性离子缔合萃取。萃取反应式为



参考文献 References

- [1] Wu Songping(吴松平) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32 (2): 144
- [2] Wu Songping et al. *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2004, 14(1): 202
- [3] Li Yaowei et al. *Molecules*[J], 2005, 10: 912
- [4] Li Yaowei(李耀威) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(11): 1830
- [5] Belova Vera V, Kholkin A I. *Solvent Extraction and Ion Exchange*[J], 1998, 16(5): 1233
- [6] Wu Songping(吴松平) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(9): 957
- [7] Li Dingxin(黎鼎鑫), Wang Yonglu(王永录). *Extraction and Smelting of Precious Metals*(贵金属提取与精炼)[M]. Changsha: South Centre University Press, 1991: 64

Study on Behaviour and Mechanism of Extraction of Platinum (IV) with Unsymmetrical Sulfoxide BSO

Chen Zhuhui

(Hunan Urban Construction College, Xiangtan 411101, China)

Abstract: The behaviour and mechanism of extraction of platinum (IV) with unsymmetrical sulfoxide BSO from HCl media are studied. The results showed that the percentage extraction of Pt (IV) achieved 99.55% from $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl media with $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ BSO-kerosene as an extractant. This was an exothermic reaction with an enthalpy of $-12.35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. The structure of complex was discussed by slope analysis method, UV spectra, FT-IR spectra. The extraction mechanism under the above mentioned conditions could be determined to be an ion-pair formation with the protonated BSO, and the composition of complex may be $[\text{2}(\text{BSOH}^+)] \cdot [\text{PtCl}_6^{2-}] \cdot [\text{BSO}\cdot\text{HCl}] \cdot [\text{2BSO}]_{(0)}$.

Key words: BSO; extraction; platinum

Biography: Chen Zhuhui, Master, Lecturer, Equipment Department, Hunan Urban Construction College, Xiangtan 411101, P. R. China,

E-mail: muhudie733@yahoo.com.cn