Армянский химический журнал, т. 37, № 2, стр. 86—91 (1984 г.)

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.92+546.681+6588

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЛАТИНЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ

Е. Н. ОВСЕПЯН, Дж. А. МИКАЕЛЯН и ТЬЕН-ЧАН КИМ

Ереванский государственный университет

Поступило 15 XII 1982

Для экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств платины применен основной краситель кристаллический фиолетовый. Найдены оптимальные условия экстракции, область подчиняемости основному закону фотометрии. Установлены среднее значение кажущегося коэффициента молярного погашения и отношение компонентов в извлекаемом ионном ассоциате. Изучены устойчивость экстрактов во времени и влияние различных ионов на избирательность экстракции платины. Разработана методика экстракционно-фотометрического определения платины в катализаторах и рудах.

Ранее для экстракционно-фотометрического определения микроколичеств платины применялись производные антипирина [1—6].

Рис. 4, табл. 3, библ. ссылок 7.

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия хлоридного и бромидного анионных комплексов платины (IV) с кристаллическим фиолетовым (КФ) с целью выяснения возможности применения образующихся соединений для экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств платины.

Исходный раствор платины (IV) готовили растворением точной навески металлической платины (99,99%) в царской водке (или в смеси HBr и HNO_3) с последующим удалением NO_2 выпариванием с разбавленной HCl [7] или HBr. Растворы платины меньшей концентрации готовили разбавлением исходного в HCl или HBr. Использовали водный раствор кристаллического фиолетового (ч. д. а). Равновесные значения pH водной фазы контролировали потенциометром ЛПУ-01, стеклянным электродом. Значения оптической плотности измеряли спектрофотометром СФ-4А.

Результаты и их обсуждение

При выборе экстрагента испытаны различные органические растворители и их бинарные смеси. Оказалось, что трихлорэтилен, тетрахлоруглерод, бензол и его гомологи практически не экстрагируют хлор- и бромплатинаты, а также простую соль красителя. Данные по другим экстрагентам приведены в табл. 1.

На основании данных табл. 1 предпочтение было отдано смеси дихлорэтан-CCl_4 с соотношением 2 : 3 для хлорплатината КФ и 3 : 7 для бромплатината КФ, поскольку они обеспечивают высокое значение оп-

тической плотности экстрактов исследуемых соединений и минимальную величину холостых экстрактов. Спектры поглощения экстрактов образующихся хлор- и бромплатинатов КФ и простой соли красителя имеют максимум при 590 *нм* (рис. 1), что говорит об образовании ионного ассоциата. Для определения оптимальных условий экстракционно-фотометрического определения платины изучена зависимость оптической плотности дихлорэтан-тетрахлоруглеродных экстрактов от кислотности водной фазы в интервале pH 0,0—4,0 (рис. 2) (значения pH созданы с помощью H_2SO_4).

Таблица 1

Результаты, полученные при экстракции хлор- и бромплатинатов КФ органическими растворителями $[Pt^{IV}]=5\cdot10^{-6}$ M; pH 1,0; $[Cl^-]=[Br^-]=1\cdot10^{-3}$ M; $[КФ]=1\cdot10^{-4}$ M; $\lambda=590$ *нм*. $V_в=V_{орг}=10$ *мл*; $l=1$ *см*.

A_0 — оптическая плотность холостого экстракта, A — оптическая плотность экстракта ионного ассоциата

Экстрагент	Объемн. отношение	Среда — H_2SO_4 + NaX			
		X=Cl		X=Br	
		A_0	A	A_0	A
Изоамиловый спирт	—	>2,00	0,00	>2,00	0,00
Хлороформ	—	>2,00	0,00	>2,00	0,00
Дихлорэтан – трихлорэтилен	1:9	0,02	0,40	0,10	0,69
	2:8	0,15	0;90	0,31	0,99
	3:7	0,38	0,92	0,75	0,95
	4:6	0,77	1,13	—	—
	5:5	1,90	1,13	—	—
Дихлорэтан—CCl_4	1:9	0,02	0,03	—	—
	2:8	0,07	0,12	0,07	0,22
	3:7	0,11	0,68	0,12	0,88
	4:6	0,15	1,18	0,41	1,16
	5:5	0,35	1,15	1,60	0,93
	6:4	1,20	1,20	—	—
Дихлорэтан—гексан	1:9	0,00	0,00	0,00	0,00
	2:8	0,00	0,08	0,00	0,10
	3:7	0,00	0,13	0,02	0,26
	4:6	0,06	0,76	0,08	0,41
	5:5	0,15	1,00	0,10	0,75

Как видно из рис. 2, при повышении pH от 0,0 до 1,0 увеличиваются значения A и A_0, при дальнейшем же повышении pH значение A_0 сильно возрастает, вследствие чего значение A падает. Поэтому в качестве оптимального выбрано значение pH 1,0, при котором обеспечиваются максимальная величина оптической плотности экстрактов ионных ассоциатов и минимальное значение холостого экстракта.

Максимальное извлечение ионных ассоциатов платины с КФ в органическую фазу в зависимости от концентрации хлорид- и бромид-ио-

нов имеет место при $1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-2}$ М и $1 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-3}$ М, соответственно, а для красителя — $6 \cdot 10^{-5} \div 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ М. Экстракционное равновесие достигается через 40 *с* и значение оптической плотности экстрактов остается постоянным в течение 15 *мин*. Фактор извлечения хлор- и

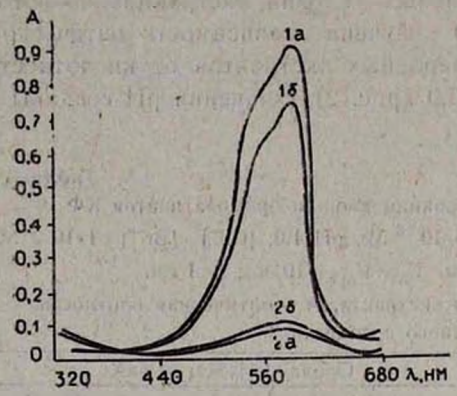

Рис. 1. Спектры поглощения экстрактов хлор (1а) и бром-(1б) платинатов, хлорида (2а) и бромида (2б) КФ. $[Pt^{IV}] = 5 \cdot 10^{-6}$ М; pH 1,0; $[Cl^-] = [Br] = 1 \cdot 10^{-3}$ М, $[КФ] = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $l = 1$ *см*.

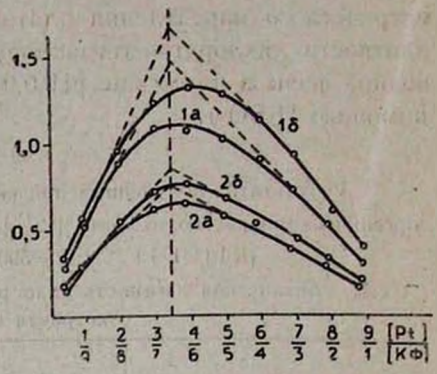

Рис. 2. Зависимость оптической плотности экстрактов хлор-(1а) и бром-(1б) платинатов, хлорида (2а) и бромида (2б) КФ. $[Pt^{IV}] = 5 \cdot 10^{-6}$ М; $[Cl^-] = [Br^-] = 1 \cdot 10^{-3}$ М; $[КФ] = 1 \cdot 10^{-4}$ М; λ 580 *нм*; $l = 1$ *см*.

бромплатинатов КФ в установленных оптимальных условиях определен методом многократного экстрагирования и равен 96,5% для хлороплатината и 82,5% для бромплатината. Фактор извлечения хлор- и бромплатинатов в отсутствие КФ составляет 3,5%. В экстрактах при стоянии наблюдается выпадение хлор- и бромплатинатов КФ, вследствие чего оптическая плотность экстрактов соединений падает во времени, поэтому окраску экстрактов стабилизировали, добавляя ацетон. Неустойчивость экстрактов соединений во времени следует объяснить тем, что ассоциаты переходят в органический слой недостаточно сольватированными и поэтому быстро выпадают в виде твердой фазы. В пользу правильности этого предположения говорит тот факт, что при добавлении к экстракту соединения растворителей с более высокой диэлектрической проницаемостью, таких, как ацетон, этиловый и изоамиловый спирты, диметилформамид, оптическая плотность и устойчивость экстрактов увеличиваются. В пользу того, что перечисленные растворители способствуют дегидратации с образованием более устойчивого и интенсивно поглощающего сольвата, говорит следующий факт: добавление этих растворителей в малом количестве (1—2 *мл*) приводит к помутнению экстрактов в результате выделения мелкодисперсных частиц воды, легко отделяемой центрифугированием или прибавлением водопоглощающих веществ. Проверен также эффект Тиндаля до и после добавления ацетона. До добавления эффект был положительным, после добавления — отрицательным, что говорит о гомогенности экстракта. Необходимое количество ацетона определено экспериментальным путем. Значение оптической плотности при этом остается постоянным в течение 72 *ч*.

Диапазон определяемой концентрации платины 0,04—÷5,00 *мкг/мл* (Sr = 0,09÷0,02) в случае хлорплатината КФ и 0,04÷2,40 *мкг/мл* (Sr = 0,10÷0,5) в случае бромплатината КФ. Средние значения кажущегося коэффициента молярного погашения экстрактов хлор- и бромплатинатов КФ рассчитаны по данным градуировочных графиков и равны $(2{,}20 \pm 0{,}07) \cdot 10^5$ и $(1{,}80 \pm 0{,}08) \cdot 10^5$, соответственно, что превышает приведенные в литературе данные [1—6]. Соотношение реагирующих компонентов ($Pt : КФ = 1 : 2$) в образующихся соединениях определяли методами Асмуса (рис. 3), изомолярных серий (рис. 4) и сдвига равновесия.

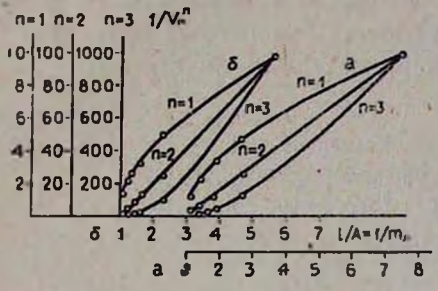

Рис. 3. Определение соотношения реагирующих компонентов (Pt^{IV} : КФ) в экстрактах хлор-(а) и бром-(б) платинатов КФ методом прямой линии Асмуса. $[Pt^{IV}] = 5 \cdot 10^{-6}$ М; $[Cl^-] = [Br^-] = 1 \cdot 10^{-3}$ М; $\lambda = 590$ *нм*; $l = 1$ *см*.

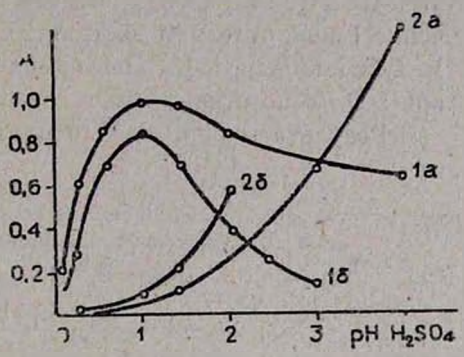

Рис. 4. Изомолярные диаграммы системы хлорплатината КФ (1а, 2а) и бромплатината КФ (1б, 2б). 1 — $[Pt^{IV}] + [КФ] = 10^{-4}$ М, 2 — $[Pt^{IV}] + [КФ] = 5 \cdot 10^{-5}$ М. pH 1,0; $[Cl^-] = [Br^-] = 1 \cdot 10^{-3}$ М; $\lambda = 590$ *нм*; $l = 0{,}3$ *см*.

Число галогенид-ионов в экстрагирующихся соединениях определялось следующим образом: 20 экстрактов выпаривали для удаления органического растворителя, полученный остаток растворяли в H_2SO_4, проводили цементацию платины (IV) и освобождающиеся галогенид-ионы оттитровывали амперометрически раствором $AgNO_3$. Было установлено, что в изучаемых системах экстрагируются гексагалогенноплатинаты КФ. Данные об избирательности экстракции платины кристаллическим фиолетовым приведены в табл. 2.

Определению мешают равные количества Hg^{II}, Au^{III}, Pd^{II} и NO_3^-. На основании результатов исследования была разработана методика определения платины в катализаторах и рудах.

Ход анализа

Навеску тонкоизмельченного образца (1,00 *г*) переносят в 100 *мл* коническую колбу, смачивают 2—3 *мл* воды, добавляют 10 *мл* смеси кислот (9 *мл* конц HCl + 1 *мл* конц. HNO_3 или 9 *мл* конц. HBr + 1 *мл* конц. HNO_3) и выпаривают до объема в 2—3 *мл*. Охлаждают раствор, прибавляют новую порцию смеси кислот. В случае применения смеси $HCl + HNO_3$ эту операцию повторяют 5—6 раз, а в случае применения смеси $HBr + HNO_3$—15—20 раз для полного разложения пробы. Раствор упаривают до влажных солей, прибавляют 20 *мл* 0,2 М HCl (или

HBr), нагревают до кипения, фильтруют (красная лента) в стакан емкостью 250 *мл*. Промывают остаток на фильтре горячей 0,2 М HCl (или HBr), выпаривают фильтрат на водяной бане до влажных солей, остаток обрабатывают 5 *мл* горячей 0,1 М HCl (или HBr), переносят раствор в 25 *мл* мерную колбу и доводят до метки 0,1 М раствором HCl (или HBr). Аликвот (0,5÷2 *мл*) переносят в делительную воронку, добавляют 5 *мл* 0,05 М H_2SO_4, 10 *мл* 0,01 М KCl (KBr), 1,0 *мл* $1 \cdot 10^{-3}$ М КФ, воду (до общего объема 10 *мл*) и 5 *мл* смеси дихлорэтан-CCl_4 (2 : 3). В случае экстракции бромплатината КФ применяют 5 *мл* смеси дихлорэтан-CCl_4 (2 : 7). Образующиеся ионные ассоциаты экстрагируют в течение 1 *мин*, отделяют экстракт, к нему добавляют 5 *мл* ацетона и перемешивают. Через 15 *мин* измеряют оптическую плотность экстракта при 590 *нм* по отношению к соответствующему холостому экстракту.

Результаты определения платины приведены в табл. 3.

Таблица 2

Допустимые количества элементов при экстракционно-фотометрическом определении 10 *мкг* Pt^{IV}/10 *мл* $[Cl^-]=[Br^-]=10^{-3}$ М; $[КФ]=10^{-4}$ М, pH 1.0

Элемент (Э)	Соотношение Э : Pt	
	хлорплатинат КФ	бромплатинат КФ
Mg	$4{,}0 \cdot 10^4$	$8{,}0 \cdot 10^4$
Cd	$1{,}8 \cdot 10^4$	$2{,}7 \cdot 10^4$
Zn	$1{,}2 \cdot 10^4$	$2{,}3 \cdot 10^4$
Al	$1{,}1 \cdot 10^4$	$1{,}1 \cdot 10^4$
Co^{II}	$6{,}8 \cdot 10^3$	$8{,}5 \cdot 10^3$
Fe^{III}	$3{,}6 \cdot 10^3$	$7{,}2 \cdot 10^3$
Mn^{II}	$1{,}2 \cdot 10^3$	$4{,}8 \cdot 10^3$
Ni^{II}	$8{,}5 \cdot 10^3$	$1{,}7 \cdot 10^3$
Cu^{II}	$6{,}3 \cdot 10^2$	$1{,}2 \cdot 10^3$
Os^{VIII}	$2{,}0 \cdot 10^3$	$1{,}2 \cdot 10^2$
Ce^{IV}	$1{,}4 \cdot 10^3$	$2{,}8 \cdot 10^2$
Rh^{III}	$1{,}0 \cdot 10^2$	$2{,}9 \cdot 10^2$

Таблица 3

Результаты определения платины в катализаторах и рудах в виде хлорплатината (I) и бромплатината (II) КФ $n=6$; $p=0{,}95$

Соединение	Образец	Содержание Pt в образцах, %	Найдено Pt, % ($\bar{x}$)	$\bar{x} \pm \frac{t_p \bar{s}}{\sqrt{n}}$	Sr
I	Катализатор № 1	0,100	0,104	$0{,}104 \pm 0{,}003$	0,03
	№ 2	0,200	0,210	$0{,}210 \pm 0{,}003$	0,01
II	Катализатор № 1	0,100	0,100	$0{,}100 \pm 0{,}002$	0,02
	№ 2	0,200	0,197	$0{,}197 \pm 0{,}003$	0,02
	Полиметаллич. руда	0,390	0,380	$0{,}380 \pm 0{,}020$	0,04

ՊԼԱՏԻՆԻ ՄԻԿՐՈԳՐԱՄԱՅԻՆ ՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՄԱՆԻՇԱԿԱԳՈՒՅՆՈՎ

Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ջ. Ա. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ և ՏԵՆ ՉԱՆ ԿԻՄ

Պլատինի միկրոգրամային քանակների էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիական որոշման համար կիրառվել է բյուրեղային մանիշակագույնը։ Գտնված են էքստրակցիայի օպտիմալ պայմանները, ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, դուրս է բերված մարման մոլյար գործակցի միջին արժեքը և կոմպոնենտների հարաբերությունը էքստրակտվող իոնական ասոցիատում։ Ուսումնասիրված է էքստրակտների կայունությունը կախված ժամանակից և տարբեր իոնների ազդեցությունը պլատինի էքստրակցիայի ընտրողականության վրա։

Մշակվել է կատալիզատորներում և հանքերում պլատինի միկրոգրամային էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիական որոշման եղանակ։

EXTRACTIVE-ABSORPTIONOMETRIC DETERMINATION OF MICROGRAM AMOUNTS OF PLATINUM WITH CRYSTALLINE VIOLET

E. N. OVSEPIAN, J. A. MIKAELIAN and TIEN CHAN KIM

Crystalline violet was used fnr the determination of microgram amounts of platinum.

Extraction optimal conditions and limits oi obeying the fundamental law of photometry have been established, as well as the mean value of the molar extinction coefficient and the ratio of the components in the ionic associate to be extracted have been derived. The stability of the extracts depending on time and the influence of various ions upon the selectivity of the extraction of platinum have been investigated. An extractive-absorptionometric method has been developed for the determination of $PtCl_6$-ions on catalysts and in ores.

ЛИТЕРАТУРА

1. *L. Ducret, H. Maurel,* Anal. Chim. Acta, 21, 79 (1959).
2. *А. Т. Пилипенко, П. Ф. Ольхович,* Укр хим. ж., 34, 1, 83 (1968).
3. *А. Т. Пилипенко, П. Ф. Ольхович,* Укр. хим. ж., 34, 4, 397 (1968).
4. *В. К. Акимов, А. И. Бусев,* Зав. лаб., 38, 1, 3 (1972).
5. *В. К. Акимов, И. А. Емельянова, А. Н. Бусев,* ЖАХ, 26, 12, 246 (1971).
6. *В. Н. Данилова. С. Л. Лисиченок,* ЖАХ, 24, 7, 1061 (1969).
7. *П. П. Корестелев,* Приготовление растворов для химико-аналит. работ, Изд. «Химия», 1962.