

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК542.61+535.2+546.92+668.813

Н. О. Геокчян, А. А. Егназарян, Дж. А. Микаелян,
А. Г. Хачатрян

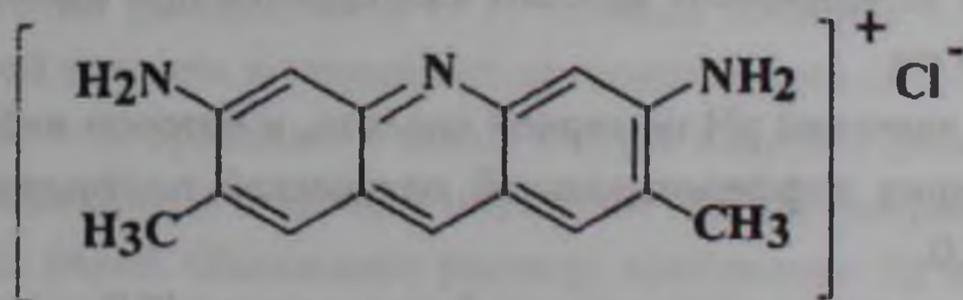
Изучение взаимодействия йодидного комплекса платины (IV)
с основным красителем акридиновым желтым

(Представлено академиком НАН Армении Р.С.Вартаняном 10/Х 1998)

Реакции образования комплексных ионных ассоциатов с использованием основных красителей для определения микроколичеств платины (IV) экстракционно-абсорбциометрическим методом применяются редко. Для определения платины экстракционно-абсорбциометрическим методом применялись в основном азот- и серусодержащие органические соединения. Экстракционно-абсорбциометрические методы определения платины указанными реагентами имеют ряд недостатков, из которых следует отметить недостаточно высокую чувствительность и избирательность, а также небольшой диапазон определяемых содержаний платины (IV). Невысокая чувствительность наблюдается также и при использовании антипирина и его производных (1-2).

Для методов с применением трифенилметановых и родаминовых красителей характерна достаточно высокая чувствительность, однако они не всегда обеспечивают необходимую воспроизводимость получаемых результатов (3-7).

Настоящее исследование посвящено изучению возможностей применения основного красителя акридинового ряда акридинового желтого для экстракционно-абсорбциометрического определения платины. Строение молекулы акридинового желтого может быть представлено следующей формулой.



Акридиновые красители являются хорошими реагентами для экстракционно-абсорбциометрического определения микроколичеств различных элемен-

тов. Однако для определения благородных металлов они до настоящего времени применялись редко. Акридиновый желтый был использован ранее нами для определения микроколичеств золота и палладия в солянокислой и серно-кисло-бромидной средах (8,9).

Данные о применении акридиновых красителей для экстракционно-абсорбциометрического определения платины в литературе отсутствуют, и настоящая работа призвана в какой-то степени восполнить этот пробел.

Известно, что йодидный комплекс $[PtI_6]^{2-}$ наиболее устойчив из всех гексагалогеноплатинатов (IV) (10). Известно также, что комплексная кислота $H_2[PtI_6]$ образует соли с органическими основными красителями.

Естественно было предположить, что гексаиодоплатинат(IV) будет взаимодействовать и с акридиновыми красителями, в частности, с акридиновым желтым. Нами это было экспериментально подтверждено.

Стандартный раствор платины (IV) готовили растворением точной навески металлической платины (99,99%) в смеси соляной и азотной кислот с последующей "денитрацией" полученного раствора при помощи разбавленной соляной кислоты. Разбавлением исходного раствора получали растворы платины (IV) необходимой концентрации. Реакционноспособный комплексный йодоплатинат (IV) образуется при добавлении раствора йодида калия.

Раствор красителя – акридинового желтого готовили растворением навески препарата квалификации "чда" в дистиллированной воде.

Равновесные значения pH водной фазы контролировали при помощи рН-метра рН-121 со стеклянным электродом, оптическую плотность водных растворов и органических экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-16.

С целью выбора подходящего экстрагента были испробованы различные органические растворители: бензол и его гомологи, хлорзамещенные углеводороды, алкилацетаты, а также их бинарные смеси. Наиболее эффективным экстрагентом, обеспечивающим максимальные значения оптической плотности экстрактов ионного ассоциата при минимальной плотности "холостых" экстрактов, оказался изобутилацетат. Соотношение объемов водной и органических фаз составляет 2:1.

Максимум светопоглощения изобутилацетатных экстрактов образующегося ионного ассоциата, "холостых" экстрактов простой соли красителя и водных растворов акридинового желтого наблюдается при одной и той же длине волны $\lambda = 460$ нм.

Интервал значений pH по серной кислоте, в котором наблюдаются максимальные значения дифференциальной оптической плотности экстрактов, составляет pH 2,0.

Практически полное извлечение йодоплатината(IV) акридинового желтого имеет место при концентрации йодида калия (1,0-2,0) 10^{-2} моль/л, а опти-

мальная концентрация красителя создается добавлением 1,4-2,0 мл 0,05%-ного раствора акридинового желтого.

Для практически полной экстракции образующегося ионного ассоциата достаточно однократного экстрагирования в течение одной минуты, степень извлечения $R = 96,5\%$.

Комплексный ионный ассоциат устойчив в течение 2 ч.

Оптическая плотность изобутилацетатных экстрактов зависит от порядка сливания растворов. Оптимальный порядок сливания следующий: раствор серной кислоты, раствор йодида калия, раствор йодоплатината (IV), раствор акридинового желтого.

Оптическую плотность экстрактов ионного ассоциата йодоплатината (IV) акридинового желтого и "холостых" экстрактов измеряли сразу после экстракции и отделения от водной фазы.

В найденных оптимальных для образования ионного ассоциата и его экстракции условиях при эффективной длине волны градуировочный график зависимости $A=f(C_{pl})$ прямолинеен до содержаний платины 36,0 мкг/мл.

Нижний предел обнаружения $C_{min}(0,95)$, рассчитанный из данных градуировочного графика по $3s$ -критерию, равен 0,016 мкг/мл. Из данных градуировочного графика было рассчитано также значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения, $\epsilon(460) = 2,1 \cdot 10^4$.

Молярное соотношение компонентов в образующемся ионном ассоциате установлено методом прямой линии Асмуса. Кривые $1/V_R^n = f(1/m_A)$ прямолинейны только при $n = 1$, что свидетельствует о том, что в указанных условиях йодоплатинат (IV) взаимодействует с катионом акридинового оранжевого в молярном соотношении 1:1.

Изучено влияние ряда посторонних ионов на экстракцию ионного ассоциата гексайодоплатината (IV) акридинового оранжевого. Данные приведены в табл.1.

На основании полученных результатов разработан экстракционно-абсорбциометрический метод определения платины, который апробирован на различных образцах платиносодержащих катализаторов.

Навеску тонкоизмельченного образца катализатора (0,5 г) переносят в коническую колбу вместимостью 100 мл, смачивают 2-3 мл дистиллированной воды, добавляют 10 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты, 1-2 мл разбавленной (1:1) азотной кислоты и упаривают на водяной бане до 2-3 мл.

Охлаждают раствор, прибавляют новые порции кислот и снова упаривают до объема 2-3 мл. Указанную операцию повторяют 4-5 раз, упаривая в последний раз до влажных солей. Охлаждают раствор, прибавляют 20 мл разбавленной соляной кислоты с концентрацией 0,01 моль/л, нагревают до кипения и фильтруют через бумажный фильтр (красная лента) в стакан вместимостью 250 мл. Промывают остаток на фильтре 100 мл горячей 0,01 моль/л соляной

кислоты и упаривают объединенный фильтрат на водяной бане до влажных солей.

Таблица 1

Допустимые количества ионов при экстракционно-абсорбциометрическом определении 12,44 мкг/мл платины акридиновым желтым (условия оптимальные, см. текст)

Сопутствующий ион	$K = C_{\text{ион}}/C_{\text{Pt}}$
Ni^{2+}	$1,3 \cdot 10^3$
Co^{2+}	$8,1 \cdot 10^3$
Cd^{2+}	$4,1 \cdot 10^2$
Cr^{3+}	$1,9 \cdot 10^4$
Al^{3+}	$2,6 \cdot 10^4$
Mg^{2+}	$3,2 \cdot 10^4$
NO_3^-	$7,8 \cdot 10^3$

Определению платины мешают золото (III), палладий (II)

Сухой остаток несколько раз обрабатывают разбавленной кислотой (1:20), в каждом случае упаривая до влажных солей. Растворяют остаток влажных солей, полученный после последней операции в 0,01 моль/л соляной кислоте, фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем до метки этим же раствором соляной кислоты.

Аликвотную часть раствора (1,0 мл) переносят в делительную воронку, добавляют 9,0 мл серной кислоты с концентрацией 0,005 моль/л, 1,0 мл 0,01 моль/л раствора йодида калия, 1,4 мл 0,05%-ного раствора акридинового желтого и 6,0 мл изобутилацетата.

Таблица 2

Определение платины в катализаторе:

$m = 0,5 \text{ г}; n = 6; \alpha = 0,95; t_{\alpha} = 2,45$

Содержание платины в стандартном образце по паспорту, %	Найдено платины, %	Оптическая плотность	$\bar{A}_{\text{ср}}$	s	s_r	$\bar{A}_{\text{ср}} \pm \Delta x$
0,500	0,498	0,280	0,285	$4,47 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-2}$	$0,285 \pm 0,005$
		0,290				
		0,285				
		0,285				
		0,280				
		0,290				

Встряхивают в течение двух минут, отделяют органическую фазу и измеряют оптическую плотность экстрактов при длине волны 460 нм. Содержание платины определяют по градуировочному графику.

Результаты определения платины в катализаторе приведены в табл.2.

Ереванский государственный университет

Ն. Օ. ԳՅՈՎԶՅԱՆ, Ա. Ա. ԵՂԻԱԶԱՐՅԱՆ, Զ. Ա. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ, Հ. Գ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ
ՊԼԱՏԻՆԻ(IV) ՅՈՂԻՏԱՅԻՆ ԱՑԻԴՈԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ՝
ԱԿՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ԴԵՂԻՆԻ ՀԵՏ

Հետազոտվել է պլատինի (IV) յողիտային ացիդոկոմպլեքսի փոխազդեցությունը ակրիդինային շարքի օրգանական հիմնային ներկանյութ՝ ակրիդինային դեղինի հետ: Առաջացած միացությունը լուծազանվում է իզոբուտիլացետատով: Մաքսիմալ լուսակլանումը, ինչպես գոյացող միացության, այնպես էլ "կոլոր" էքստրակտների համար, դիտվում է 460 նմ ալիքի երկարության տակ:

Օպտիմալ թթվության պայմաններում (рН 2,0 ըստ ծծմբական թթվի) միանվագ մեկ րոպե տևողությամբ էքստրակցիայով պլատինը (IV) գործնականորեն լրիվ լուծազանվում է օրգանական լուծիչի ֆազը (R = 96,5%): Գոյացող իոնական ասոցիատը կայուն է երկու ժամվա ընթացքում: Կալիումի յողիտի օպտիմալ կոնցենտրացիան (1,0-2,0) 10⁻² մոլ/լ է, իսկ ներկանյութինը՝ ապազոտվում է (1,4-2,0 մլ) 0,05%-անոց լուծույթի ավելացմամբ:

Գունավոր միացության իզոբուտիլացետատային էքստրակտները ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին (Բերի օրենք) ենթարկվում են մինչև ջրային ֆազում պլատինի(IV) 36,0 մկգ/մլ պարունակությունները: Լուսակլանման մոլային թվացող գործակիցը $\epsilon(460) = 2,1 \cdot 10^4$:

Ուսումնասիրվել է խանգարիչ և ուղեկցող մի շարք տարրերի ազդեցությունը ակրիդինային դեղինով պլատինի (IV) որոշման վրա:

Մշակվել է պլատինի (IV) էքստրակցիոն-արսորրցիոմետրական որոշման եղանակ, որը կիրառվել է պլատին պարունակող կատալիզատորների վրա:

ЛИТЕРАТУРА – ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ А.Т.Пилипенко, П.Ф.Ольхович, Укр.хим.журн., т.34, №1, с.83 (1968). ² В.К.Акимов, И.А.Емельянова, А.И.Бусев, ЖАХ, т.26, №2, с.2416-2418 (1971). ³ Е.Н.Овсепян, Дж.А.Микаелян, Чан Ким Тьен, ЖАХ, т.38, №7, с.1277-1278 (1983). ⁴ Е.Н.Овсепян, Дж.А.Микаелян, Чан Ким Тьен, Арм.хим.журн., т.37, №2, с.86-91 (1984). ⁵ Е.Н.Овсепян, Дж.А.Микаелян, Чан Ким Тьен, Межвуз. сб. науч. тр. "Химия и химическая технология", Изд-во ЕГУ, №3, с.76-81 (1985). ⁶ Е.Н.Овсепян, Дж.А.Микаелян, Чан Ким Тьен, Межвуз. сб. науч. тр. "Химия и химическая технология", Изд-во ЕГУ, №4, с.146-149 (1987). ⁷ Е.Н.Овсепян, Дж.А.Микаелян, А.Г.Хачатрян, Уч.зап.ЕГУ, №3 (169), с.109-111 (1988). ⁸ В.М.Тараян, Дж.А.Микаелян, Арм.хим. журн., т.34, №7, с.545-548 (1981). ⁹ Дж.А.Микаелян, А.Г.Хачатрян, Уч.зап.ЕГУ, №2 (165), с.105-108 (1987). ¹⁰ А.Рос, М. Vaielga, J.Chem.Soc., p.3431-3433 (1960).