

УДК 543.03:546.92

БЕЗЭКСТРАКЦИОННОЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ В ВИДЕ КОМПЛЕКСА С АСТРАФЛОКСИНОМ FF

Базель Я.Р.^{1,2}, Балог Й.С.¹, Сербин Р.²

¹Ужгородский национальный университет
88000, Украина, г. Ужгород, ул. Пидгирна, 46, bazel1956@mail.ru

²Университет П.Й.Шафарика
SK 04154 Словакия, г. Кошице, ул. Мойзесова, 11

Платина широко применяется в химической, металлургической, фармацевтической промышленности, а также в медицине, ювелирном деле, нанотехнологиях [1-5]. Платина также играет огромную роль в экологии [3], так как является основным компонентом автомобильных катализаторов.

Для определения платины описано достаточно большое число методов анализа, преимущественно инструментальных [1-3]. Основной проблемой аналитической химии платины можно считать сложность состава большинства реальных образцов, а также низкое содержание платины во многих из них. Известно, например, что содержание платины во многих природных и биологических образцах находится на уровне мкг и меньше [3]. Поэтому большинство известных методов его определения предусматривает необходимость достаточно сложной процедуры отделения платины от сопутствующих компонентов и его предварительного концентрирования. Для этой цели наиболее часто применяются сорбция, соосаждение, экстракция (жидкостная, LLE или твердофазная, SPE), хлорация, а также некоторые электрохимические методы [6-8]. Указанные техники могут применяться в сочетании с последующим определением платины нейтронно-активационным анализом [9,10], хроматографией [5,11,12] а также различными вариантами спектроскопических

методов – атомно-абсорбционной спектрометрией (FAAS, GFAAS), методами с применением индукционно-связанной плазмы (ICP-MS, ICP-OES) и др. [3]. Не утратила свою роль и спектрофотометрия. Характеристики известных спектрофотометрических методов определения платины приводятся в табл.1.

Известно, что платина находится в водных растворах, как правило, в виде ацидокомплексов, преимущественно хлоридных. Это создает благоприятные условия для применения в качестве хромогенных реагентов основных красителей. Целью данной работы было изучение оптимальных условий образования соединений платины с полиметиновым красителем 1,3,3-триметил-2-[3-(1,3,3-триметил-1,3-дигидро-индол-2-илиден)-пропенил]-3*H*-индолия хлоридом (астрафлорсин FF, АФ) и разработка новой высокочувствительной и селективной методики безэкстракционного спектрофотометрического определения платины.

Экспериментальная часть

Исходный раствор платины готовили растворением точной навески металла (в виде проволоки с содержанием платины 99,99 %) в 10 мл смеси HNO₃ и HCl (1:3). Раствор упаривали почти досуха, добавляли 5 мл HCl (1:1) и снова упаривали. Эту операцию

Таблица 1.

Характеристика спектрофотометрических методов определения платины

Реагент	Экстрагент	λ_{\max} (нм)	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	Интервал определения, мкг·мл ⁻¹
Хлорид олова (II)	-	403	-	0.5-2.0
п-Нитрозодиметиланилин	-	525	-	0.7-2.4
2-Этил-10-[3-(диметиламино-2-метил)пропил] фенотиазина гидрохлорид	-	529	1.9	0.4-7.8 ppm
Трифенилфосфин оксид	дихлорэтан	-	-	2-200
Трифторперазина дигидрохлорид	-	504	0.65	0.5-8 ppm
Тетраметилтиурам дисульфид	толуол	348	-	0.2-9
о-Фенилендиамин	-	703	0.983	0.4-1.4 ppm
Тиосалициламид	хлороформ	430	0.123	2.8-9.18
Оксимидобензотетроновая кислота	-	555	8	39-1170 ppm
Метилфенил-аминобензолсульфонат натрия-тиомочевина	-	754	8.58	0-1.28
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	хлороформ	690	-	2.5-20.0
Малахитовый зеленый	бензол	-	-	0.1-1.8
Родамин 6Ж	ацетон	565	-	0.08-0.6

повторяли трижды, чтобы удалить оксиды азота, а затем остаток растворяли в бидистилляте и доводили объем до 50 мл. Рабочие растворы платины ($1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ М) готовили разбавлением исходного непосредственно в день эксперимента.

Необходимую кислотность среды создавали добавлением аммиачно-ацетатных буферных растворов, HCl и H₂SO₄.

$1 \cdot 10^{-3}$ М водный раствор красителя - 1,3,3-триметил-2-[3-(1,3,3-триметил-1,3-дигидро-индол-2-илиден)-пропенил]-3H-индолия хлорид, астрафлорксин FF готовили растворением в бидистилляте точной навески коммерческого препарата, дважды перекристаллизованного из метанола.

В пробирки вводили определенные количества платины (1-12 мкг), сульфат-ионов, серной кислоты, поверхностно-активного вещества красителя АФ и доводили объем бидистиллированной водой до 5 мл. Полученную смесь перемешивали и измеряли оптическую плотность на спектрофотометре СФ-46 при λ_{\max} или фотоколориметре при $\lambda_{\text{эф}}$. Параллельно проводили контрольный опыт (без платины).

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-18 и СФ-46. Значения рН растворов измеряли потенциометром ЭВ-74 со стеклянным электродом.

Результаты и их обсуждение

Ранее нами показано, что платина в присутствии тиоцианат-ионов образует с красителем АФ ионные ассоциаты, которые экстрагируются ароматическим углеводородами (бензол, толуол) из водно-органических сред [13]. Это послужило основой новой экстракционно-спектрофотометрической методики определения платины. Однако определение усложняется необходимостью предварительного кипячения пробы на протяжении 30-40 минут. Кроме того, использованные экстрагенты являются достаточно токсичными. В данной работе показана возможность более простого безэкстракционного спектрофотометрического метода определения платины. Возможность такого подхода заключается в стабилизации образующихся в водной фазе соединений платины с красителем АФ при помощи поверхностно-активных веществ (ПАВ) с последующим фотометрированием стабилизированных растворов.

Известно, что устойчивость галогенидных и псевдогалогенидных комплексов элементов - «мягких кислот» (к которым относится и платина) увеличивается в ряду $F < Cl < Br < I < SCN$. Соответственно

должна увеличиваться и гидрофобность ИА ацидокомплексов платины с основными красителями. Однако в случае платины необходимо учитывать и инертность большинства ее комплексов [14]. К примеру, введение иона $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в водный раствор красителя АФ практически не изменяет его оптическую плотность. В то же время при введении тиоцианат-ионов с концентрацией $>0,01$ М оптическая плотность растворов ИА, стабилизированных ОП-10, резко возрастает (рис.1).

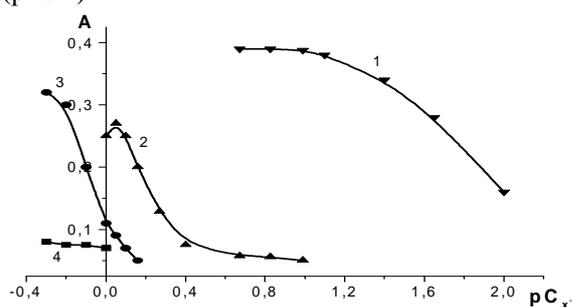


Рис.1. Зависимость оптической плотности ИА Платины с АФ от концентрации NaSCN (1), NaBr (2), NaCl (3), NaNO₃ (4)
1•10⁻⁵ М Pt(IV); 1,2•10⁻⁴ М АФ; 1,2 М Н₂SO₄; 0,016% (об.) ОП-10

Возможной причиной этого может быть образование нового ИА типа $[\text{Pt}(\text{Cl})_x(\text{SCN})_{6-x}]^{2-}(\text{R}^+)_2$. В случае значительно менее гидрофобного бромид-иона подобный эффект наблюдается только при концентрации NaBr в растворе $>0,5$ моль/л. Однако увеличение оптической плотности ИА при введении больших количеств NaCl (>1 М) уже не может быть объяснено только лишь увеличением выхода комплексного иона PtCl_6^{2-} в водном растворе. Скорее всего, здесь начинает проявляться и высаливающее действие NaCl, приводящее к уменьшению растворимости ИА и проявлению эффекта цветной твердофазной реакции. Подтверждением этого могут быть и полученные зависимости оптической плотности ИА платины от концентрации сульфат-ионов. Известно, что сульфаты не образуют устойчивые ацидокомплексы с платиной, однако способны к сильному высаливающему действию. На рис.2 показано влияние концентрации сульфатов на оптическую плотность ИА Платины с АФ.

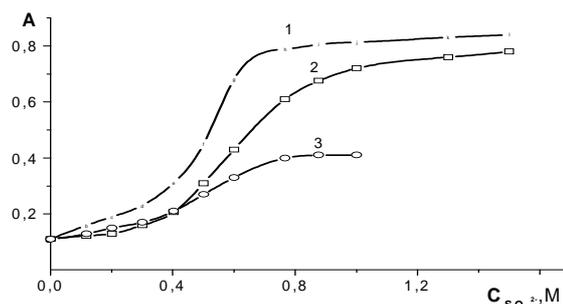


Рис.2. Зависимость оптической плотности ИА Платины с АФ от концентрации сульфата 1•10⁻⁵ М Pt(IV); 1,2•10⁻⁴ М АФ; 0,01% (об.) ОП-10
1- Li₂SO₄; 2- Na₂SO₄; 3- (NH₄)₂SO₄
1'-3' – соответственно растворы без Платины

Видно, что существенное увеличение оптической плотности стабилизированных растворов ИА проявляется уже при концентрации ионов $\text{SO}_4^{2-} > 0,5$ моль/л. При этом наибольший высаливающий эффект проявляет (как это и следовало ожидать согласно известной теории Сеченова) сульфат лития. Кстати, ионы NO_3^- , для которых более характерным является уже всаливающий эффект [15], на оптическую плотность ИА практически не влияют.

Фотометрировать растворы ИА Платины с АФ можно только после их стабилизации поверхностно-активными веществами, ПАВ. Известно, что взаимодействие ИА с поверхностно-активными веществами может осуществляться на молекулярном или мицеллярном уровнях. Поэтому возможными представляются три наиболее простых варианта: 1) эффект происходит только при концентрациях ПАВ ниже критической концентрации мицеллообразования, ККМ (в растворе ПАВ будут в виде ионов или молекул); 2) взаимодействие будет происходить только при достижении уровня ККМ (основная часть ПАВ будет находиться в растворе в виде мицел); 3) образуется новое соединение при участии ИА и ПАВ. Полученные нами данные позволяют объяснить механизм стабилизирующего действия ПАВ следующим образом. Наиболее существенными для стабилизации являются взаимодействия не электростатического характера. ПАВ адсорбируются на поверхности частиц

дисперсной фазы и образуют вокруг них адсорбционную оболочку. Поэтому такие частицы не могут сблизиться до расстояния, когда энергия притяжения была бы достаточной для их объединения в более крупные агрегаты [16, 17]. Кроме того, по мере увеличения адсорбции толщина полимерного покрытия, а, значит, и расстояние между частицами увеличиваются, что может привести к возрастанию роли стерического отталкивания [16, 18].

Концентрация ПАВ, необходимая для эффективной стабилизации ИА, определяется их индивидуальными свойствами. Катионные и анионные ПАВ оказались малоприспособными для стабилизации ИА Платины. В то же время увеличение концентрации неионогенных ПАВ приводит к увеличению оптической плотности растворов ИА и максимум достигается при концентрациях, близких к ККМ. По эффективности действия неионогенные стабилизаторы можно разместить в ряд: ОП-10 > МЭА > желатина > ПЭГ > ДЭА > крахмаль. Лучшими оптическими свойствами обладают ИА, стабилизированные введением 0,01-0,02 % ОП-10.

Изучено влияние других факторов (концентрация красителя АФ, кислотность среды, ионная сила, порядок смешивания растворов компонентов и т.п.) на образование ИА платины. Максимальная оптическая плотность растворов достигается при концентрации красителя $(1,0-1,8) \cdot 10^{-4}$ М.

Оптимальная кислотность находится в пределах 0.8-2.0 М H_2SO_4 . Кроме того, для получения воспроизводимых результатов рекомендуется вводить раствор ОП-10 перед раствором красителя. Это, очевидно, препятствует его агрегации.

Влияние посторонних ионов на спектрофотометрическое определение платины с АФ оценивали фактором селективности, т.е. отношением количества постороннего иона к платине, при котором погрешность определения платины не превышает 5 %. Оказалось, что определению платины не мешают щелочные и щелочноземельные элементы, а также Cu (50-кратные количества), Cd (5600), Pb (10), Bi (20), Hg (15), Au(5), Pd (25), Ir (10), Ru (1030), Rh (1050).

В оптимальных условиях получены спектры светопоглощения ИА платины с АФ в области 400-750 нм и рассчитаны их основные химико-аналитические характеристики (табл. 2).

Молярные коэффициенты поглощения растворов ИА достигают значения $(2,7-6,3) \cdot 10^4$. Оптическая плотность экстрактов не меняется в течение 2 часов. На основе полученных данных предложена новая методика, позволяющая проводить безэкстракционное спектрофотометрическое определение платины.

Таблица 2.

Спектрофотометрические характеристики растворов ИА платины с АФ

Содержание ПАВ, %(об.)	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	$\lambda_{\text{опт.}}$, нм	$\epsilon \times 10^{-4}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	A_R/A_X
Моноэтаноламиды синтетических жирных кислот МЭА, 0,012	544	610	6.1	4.9
Диэтаноламиды синтетических жирных кислот ДЭА, 0,010	545	605	3.2	2.5
Желатина, 0,012	544	610	5.5	20
Крахмаль, 0,012	544	620	3,0	2.9
Полиэтиленгликоль, 0,006	545	610	4,0	100
ОП-10, 0,016	544	620	6.3	100

Методика спектрофотометрического определения платины

В пробирки помещают 0.1-1.0 мл анализируемого раствора, содержащего 1.0-12.0 мкг платины, добавляют определенные количества растворов сульфата аммония, астрафлосина, серной кислоты (чтобы в конечном объеме их концентрации составили соответственно 0,8 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $1,2 \cdot 10^{-4}$ М АФ, 1,2 М H_2SO_4) и доводят объем бидистиллятом до 5 мл. Полученную смесь перемешивают и измеряют оптическую плотность на спектрофотометре СФ-46 при 620 нм в кюветах с $l=0,3$ см относительно контрольного раствора (без платины). Количество платины находят по градуировочному графику. Методика применена для определения содержания платины в искусственных смесях (табл. 3).

Таблица 3

Результаты определения платины в искусственных смесях
($n=5$; $P=0.95$)

Состав смеси, мкг	Найдено Pt, мкг	S_r
7.8 Pt, 200 Pd, 200 Cu	7.7 ± 0.2	0.045
7.8 Pt, 5000 Ru, 5000 Rh	7.9 ± 0.2	0.033
7.8 Pt, 200 Cu, 50 Au	7.6 ± 0.3	0.058

Работа выполнена при поддержке Агентства APVV Словацкой Республики (проект SK-UA-0002-07)

Литература

1. Гинзбург С.И., Езельская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972.

2. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы. М.: КомКнига, 2005.

3. Kozłowski H., Pettit L.D., Hartly F.R. (Editor). Chemistry of Platinum Group Metals – Recent Developments. Amsterdam : Elsevier, 1991.

4. Hamáček Josef, Havel Josef // J. Chromatogr. A. -1999. N.334. -P.321.

5. Pyrzynska Krystyna // Talanta. - 1998. -V. 47, N4. - P.841.

6. Rao C.R.M., Reddi G.S. // Trend. Anal. Chem. - 2001. V. 9. - P.565.

7. Bencs László, Khaiwal Ravindra, René Van Grieken. // Spectrochim. Acta B. - 2003. V.58, N10. - P.1723.

8. Barefoot R.R., Van Loon J.C. // Talanta. 1999. -V.49, N1. -P.1.

9. Wildhagen D., Krivan V. // Anal. Chim. Acta. - 1993. V.274, N2. - P.257.

10. Rietz B., Heydorn K., Krapur-Hansen A. // Trace Elem. Electrol. - 2002. N.19. - P.38.

11. Khuhawar M.Y., Arain G.M. // Talanta. - 2005. V.66, N.1. - P.34.

12. Suwaru Hoshi, Koki Higashihara, Mamiko Suzuki, Yasutoshi Sakurada, Kazuharu Sugawara, Masayuki Uto, Kunihiko Akatsuka // Talanta. - 1997. V.44, N4. - P. 571.

13. Базель Я.Р. Автореферат дис. ...док.хим.наук.-К. 2000.

14. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов, ч.2. М. : Мир, 1969. С.240.

15. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ.- М.: Химия, 1977. - 200 с.

16. Соломенцева И.М., Кочерга И.И. //Укр.хим.журн. - 1982. - Т.48, N2. - С.145-149.

17. Баран А.А., Манк В.В., Соломенцева И.М., Куриленко А.Д. //Докл. АН СССР. - 1972. - Т.207, N2. - С.363-365.

18. Lyklema J // Adv. Colloid and Interface Sci. - 1968. - V.2, N2. - P.67-114.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF PLATINUM USING COMPLEX-FORMATION WITH ASTRA PHLOXINE FF

Bazel Ya.R., Balogh J.S., Serbin R.

The reaction of the complex-formation of platinum ion associates IA with astra phloxine FF has been studied by means of spectrophotometric method. In optimal condition of the formation the composition and the principal chemical-analytical characteristics of IA have been determined. High values of the molar absorption coefficients of IA for different surfactants found $(2,7-6,3) \cdot 10^4$. The new high-sensitive and selective method of the spectrophotometric determination of platinum have been developed.