

УДК 543.062:546.92

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПЛАТИНИ ЗА ДОПОМОГОЮ КРИСТАЛІЧНОГО ФІОЛЕТОВОГО В МІЦЕЛЯРНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

¹Редник С.М., ^{1,2}Базель Я.Р.

¹Ужгородський Національний Університет, 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46
²Університет Павла Йозефа Шафаріка в Кошице (Словакія)

В природі платина, подібно до золота, зустрічається у вигляді крупинки, що завжди містять домішки інших платинових металів. Вміст Pt в земній корі оцінюється всього в $5 \cdot 10^{-8}$ % за масою. В хімічній промисловості платина використовується для виготовлення каталізаторів, корозостійких деталей апаратури, з неї виробляють різноманітний лабораторний посуд (тиглі, чашки, лодочки і т.д.), нагрівні елементи електричних печей і прилади для вимірювання температури (термометри опору та термопари). На її особливості розчиняти водень засноване виготовлення стандартного водневого електроду. Широке використання Платини вимагає ефективних аналітичних методів визначення її вмісту у різноманітних зразках.

В літературі описано чимало спектрофотометричних методів визначення цього металу, переважно в екстракційному варіанті [1-2]. В 80-х роках з'явилися публікації китайських та індійських вчених [5-7], присвячені безекстракційному фотометричному визначенню Pt шляхом стабілізації желатиною чи крохмалем забарвлення її йонних асоціатів (ЙА) з трифенілметановими та родаміновими барвниками. Пилипенко А. Т. зі співавторами [8] ще раніше вивчали умови осадження платинових металів кристалічним фіолетовим. Ефективність використання для стабілізації забарвлення розчинів ЙА з основними барвниками синтетичних поверхнево-активних речовин вперше показана в роботах [9]. Це дозволило розробити нові методики фотометричного визначення Аргентуму, Плюмбуму, Бісмуту, Молібдену, Вольфраму та ін. [10].

Метою даної роботи було дослідження реакцій тіоціанатних аніонних комплексів Платини (IV) з основним барвником трифенілметанового ряду - кристалічним фіолетовим (КФ) в присутності синтетичної поверхнево-активної речовини (сПАР) та розробка нової безекстракційної методики фотометричного визначення Платини.

Експериментальна частина

Стандартний розчин Платини (IV) з концентрацією $2 \cdot 10^{-2}$ М готували за наступною методикою. 0,1951 г металічної платини у вигляді дротини з вмістом основного компоненту 99,9% розчиняли в 10 см³ царської горілки при додаванні 1 г кристалічного натрій хлориду. Розчин три рази випарювали до стану вологої солі в присутності концентрованої хлоридної кислоти (5 см³). Залишок переносили у мірну колбу і доводили до мітки дистильованою водою. Робочі розчини Платини з концентраціями $1 \cdot 10^{-3}$, 5 та $1 \cdot 10^{-4}$ М готували відповідним розведенням вихідного дистильованою водою. 1М розчин KSCN готували розчиненням відповідної наважки реактиву в дистильованій воді. В якості реагенту використали 10^{-3} М розчин основного барвника трифенілметанового ряду - кристалічного фіолетового (КФ).

0,1 % розчини поверхнево-активних речовин (полівінілового спирту, ОС-20, ОП-10, крохмалю, желатини та ін.) готували розчиненням відповідної кількості реактиву в 100 см³ гарячої дистильованої води. Для створення кислотності середовища застосовували 0,5 М розчини сульфатної чи хлоридної кислот, які готували з фіксаналів.

Оптичну густину забарвлених розчинів вимірювали на фотоелектроколориметрі КФК-2, спектри світлопоглинання знімали на спектрофотометрі СФ-10. У всіх випадках проводили додатково і серії “холостих” дослідів (без Платини).

Для встановлення оптимальних умов комплексоутворення була вивчена залежність оптичної густини забарвлених тіоціанатних комплексів Платини (IV) з КФ від кислотності середовища. В якості кислот були використані H_2SO_4 та HCl . Крайні результати отримані у

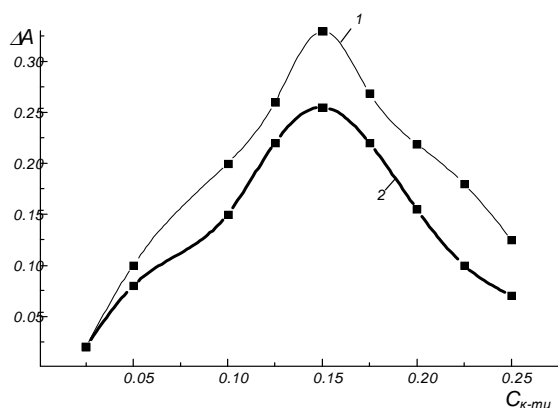


Рис.1. Залежність оптичної густини розчинів комплексу Платини (IV) від концентрації хлоридної (1) та сульфатної (2) кислоти.

($C_{\text{Pt}}=2 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{КФ}}=10^{-4}$ М, $C_{\text{SCN}^-}=0.08$ М, $C_{\text{OC-20}}=0.002\%$ (об.))

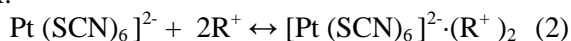
випадку використання хлоридної кислоти (рис.1).

Вивчали також залежність величини аналітичного сигналу від концентрації тіоціанат-іонів та основного барвника - КФ. Концентрацію тіоціанат-іонів змінювали від 0,02 до 0,2 М; барвника – від 1,0 до $4,0 \cdot 10^{-4}$ М. Максимальний аналітичний сигнал досягається при концентрації тіоціанат-іонів 0,08 М, КФ - $1,0 \cdot 10^{-4}$ М.

Утворення ЙА Платини спостерігається за умов, коли КФ в розчині перебуває переважно в протонізованій формі (HR^{2+}):



Проте за наявності в розчині аніонного тіоціанатного комплексу Платини, здатного до утворення ЙА, рівновага (1) зсувається в бік непротонізованої форми, яка і входить до складу ЙА:



Виходячи зі сказаного, стає зрозумілим, чому величина аналітичного сигналу досліджуваної системи в значній мірі залежить від часових факторів, а також порядку введення розчинів компонентів. До речі, такий склад комплексу підтверджений нами методом ізомольної серії.

Найкращі результати отримані при 10-хвилинному витриманні розчинів компонентів після їх змішування перед подальшим

фотометруванням. Річ в тім, що за цей час спостерігається суттєве зменшення оптичної густини “холостої” проби (внаслідок протонування барвника), а забарвлення ЙА майже не змінюється.

При знайдених оптимальних концентраційних та часових умовах досліджували 9 серій для визначення найкращого порядку зливання розчинів компонентів. Ним виявився наступний: $\text{Pt} + \text{ПАР} + \text{SCN}^- + \text{КФ} + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$.

Суттєвою проблемою таких систем є підбір поверхнево-активної речовини, яка би ефективно стабілізувала утворену суспензію ЙА. Нами були вивчені природні (крохмаль, желатина) та синтетичні ПАР: полівініловий спирт, Rewoteric АМС, АМ-2С, АМВ, а також моноалкіл-фенілові етери поліетиленгліколю на основі полімердистилату - ОП-7 ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$; $n=8-10$; $m=6-7$) та ОП-10 (те ж; $n=10-11$). Проте найкращі результати отримали при використанні поверхнево-активної речовини ОС-20 (поліоксетилований спирт $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$; $n=16-18$) з концентрацією 0,002% (об.) . В цьому випадку отримували візуально прозорі, інтенсивно забарвлені розчини ЙА.

В оптимальних умовах комплексоутворення знято спектри світлопоглинання барвника кристалічного фіолетового та його ЙА з Платиною (рис.2) і розраховано їх основні спектрофотометричні характеристики. Максимум поглинання водних розчинів кристалічного фіолетового знаходиться при 591 нм, в кислих розчинах за умов експерименту спостерігається його батохромний зсув до 635 нм (рис.2, криві 3,4). У випадку стабілізованих розчинів ЙА Платини на спектрах проявляється плече в ще більш довгохвильовій області (крива 2). За умов фотометрування при 690-700 нм на спектрах спостерігається оптимальна величина аналітичного сигналу ($\Delta A = A - A_x$), а молярний коефіцієнт світлопоглинання ЙА Платини при $\lambda = 700$ нм досягає значення $4,5 \cdot 10^4$.

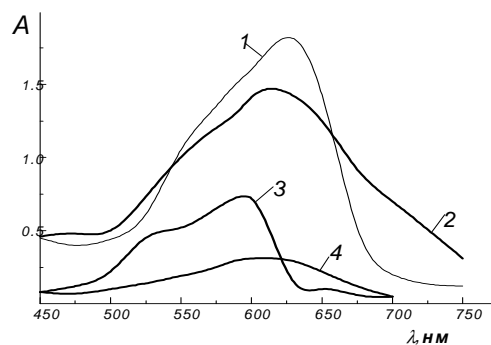


Рис.2. Спектри світлопоглинання водного розчину барвника кристалічного фіолетового (1,3,4) та ЙА барвника з Платиною (2)

$C_{Pt} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (2); $C_{KФ} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (1,2), $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (3,4); $C_{HCl} = 0,15$ моль/дм³ (1,2,4); $C_{OC-20} = 0,002$ % (об) (1,2); $C_{SCN-} = 0,08$ моль/дм³ (1,2)

Досліджували межі прямолінійної залежності оптичної густини від концентрації Платини (IV). Концентрацію Pt(IV) змінювали в діапазоні від 0,1 до $3,0 \cdot 10^{-5}$ М. Всі інші реагенти бралися в оптимальних концентраціях, знайдених раніше. Результати досліджень показали, що закон Бера справджується в діапазоні $(0,1 - 2,1) \cdot 10^{-5}$ М розчину Платини(IV).

За допомогою програми Origin 5.0 було знайдено лінеаризоване рівняння, що описує залежність оптичної густини від концентрації Платини в межах дії закону Бера. Отримане рівняння прямої має вигляд:

$$\Delta A = -0,00448 + 0,40829 \cdot 10^{-5} C_{Pt} \quad (3)$$

Коефіцієнт кореляції рівний 0,999.

У багатьох об'єктах поряд із Платиною знаходиться досить велика кількість супутніх компонентів. Тому при визначенні Платини слід завжди враховувати вплив їх вплив на величину аналітичного сигналу. У всіх випадках розраховували концентраційні молярні співвідношення стороннього металу до Платини (IV) (коефіцієнт селективності, $K_{сел}$). При цьому вважали, що супутній елемент не заважає визначенню Платини, якщо зміна оптичної густини не перевищує 5% (рис.3).

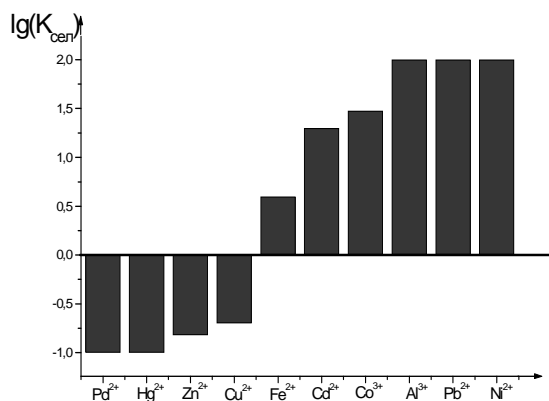


Рис. 3. Коефіцієнти селективності при визначенні Платини за допомогою КФ.

ВИСНОВКИ

Досліджено оптимальні умови взаємодії тіоціанатних комплексів Платини (IV) з основним барвником кристалічним фіолетовим в присутності поверхнево-активних речовин. Визначено склад та спектрофотометричні характеристики утворених сполук. Розроблено нову методику спектрофотометричного визначення Платини, оцінено її аналітичні можливості.

Література

1. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов.- М.: Мир, 1969. -Т.2., С.240-258.
2. Гинзбург С.И., Н.А. Езерская, И.В. Прокофьева. Аналитическая химия платиновых металлов. - М.:Наука, 1972.
3. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов.- М.:Мир, 1964.
4. Пилипенко А. Т., Хваткова З. М., Головина В. В. Определение платины в катализаторах с кристаллическим фиолетовым // Журн. аналит. химии. - 1988. – Т.43, №9. - С. 1664-1668.
5. Mundakawi J. R., Ramakrishna T. V. Spectrophotometric determination of platinum with iodide and rhodamine B // J. Indian Inst. Sci. – 1983. – V.64, №2. - С.57-62.
6. Jaya Sombamoorthy, Prasada Rao Talasila. Spectrophotometric determination of platinum with iodide and pyronine G // Analyst.- 1984.- V.109, N18.- P.1405-1407.
7. Li Lingying, Jin Gu, Zhu Shengging. Нова чутлива методика спектрофотометричного визначення платини // Chem. Reagents. –1988.- V.10, N2.- P.78-80.
8. Пилипенко А.Т., Ольхович П.Ф. Фотометрическое и гравиметрическое определение платины с помощью кристаллического фиолетового //Укр.хим.журн. - 1971. - Т.37, N11. - С.1146-1149.
9. Киш П.П., Базель Я.Р. Влияние природы и концентрации поверхностно-активных веществ на комплексообразование в системе свинец-йодид-основный краситель // Журн.аналит.химии. - 1989. – Т.44, №3. - С. 413-421.
10. Базель Я. Р. Спектрофотометрия сполук елементів з основними барвниками: досягнення і перспективи // Вісник УжНУ, серія "Хімія". - 2000, №5.-С. 23-26.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF PLATINUM WITH CRYSTAL VIOLET IN MYCELIA MEDIUMS

Rednyk S.M., Bazel Y.R.

The complex forvansion of platinum with thiocyanat and basic dye crystal violet have been studied. The main chemical-analytical characteristics of ion par have been determined. The new method photometric determination of platinum with crystal violet is propose.