



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 44119

(13) A

(51) 6 G01N31/22

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД  
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ  
ВЛАСНИКА  
ПАТЕНТУ

## (54) СПОСІБ ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ПЛАТИНИ

1

2

(21) 2001053175

(22) 14 05 2001

(24) 15 01 2002

(46) 15 01 2002, Бюл. № 1, 2002 р.

(72) Базель Ярослав Рудольфович, Студеняк Яро-  
слав Іванович, Купакова Тетяна Олексівна, Кор-  
мош Жолт Олександрович(73) УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ(57) Спосіб екстракційно-фотометричного визна-  
чення платини, який включає екстракцію платини  
толуолом у вигляді іонного асоціату (ІА) з тїоціа-  
нат-іонами і органічною основою і наступне фото-

метрування органічного шару, який відрізняється  
тим, що як органічну основу використовують полі-  
метиновий барвник хлорид [6-нітро-1,3,3-  
триметил-3Н-індопїл-2] - [1',3',3'-триметил-3'Н-  
індопїл-2']-триметинціанїну (6НДІК), переведення в  
іонний асоціат проводять при нагріванні протягом  
5 хвилин водно-диметилформамідного розчину,  
що містить суміші компонентів з концентраціями  
сірчаної кислоти, аскорбінової кислоти, тїоціанат-  
іонів і барвника 6НДІК відповідно 0,05 - 0,15,  
0,0002 - 0,0004, 0,0004 - 0,0008, 0,0001 - 0,0002  
моль/л та 14 - 18% диметилформамїду

Винахід відноситься до аналітичної хїмії, а саме до способів екстракційно-фотометричного визначення Платини

Платина у своїх сполуках проявляє переважно ступїнь окислення + 4, рїдше + 2 Платина(IV) утворює комплекси з багатьма органічними реагентами, що містять донорні атоми сірки, кисню, азоту [1] Проте чутливість та селективність таких методів є невисокою Одним з кращих реагентів для фотометричного визначення Платини(IV) є 5-[п-(Диметиламіно)бензилїден] роданїн Комплекс червоного кольору з максимумом поглинання при 590нм утворюється в межах рН 2 - 4, але лише після відновлюючої дії аскорбінової кислоти при нагріванні суміші протягом 5 хвилин на водяній бані при 70°C Визначенню заважають майже всі платинові метали, а також Аргентум, Купрум, Аурум [1]

Більш ефективними можуть бути методи визначення Платини, що базуються на її здатності утворювати іонні асоціати з електровід'ємними лігандами та основними барвниками

Відомий спосіб визначення Платини з барвником трифенїлметанового ряду кристалїчним фіалковим в присутності тїоціанат-іонів [2] Проте чутливість та селективність визначення є недостатньо високими Визначенню Платини заважають всі іони, здатні утворювати стїйкі тїоціанатні комплекси (Hg, Ag, Au, Fe, Pd, Ru, Rh, Os, Zn

та інші) Молярний коефіцієнт поглинання при 540нм становить 72000 Суттєво знижує аналітичну цїнність методу вузький інтервал виходу комплексу (рН 0,9 - 1,3) та дотримання закону Бера (1,2 - 2,0мг/мл), невисока стїйкість забарвлення розчинів у часі

Замїна тїоціанатного ліганду йодидом хоча і збільшує молярний коефіцієнт поглинання розчинів комплексів Платини з основними барвниками, але практично не покращує інші хїміко-аналїтичні характеристики методу Так, іонний асоціат Платини з йодид-іонами та барвником родамїном С [3] утворюється в дуже вузькому інтервалі рН 3,0 - 3,8, а калїбрувальний графік підлягає закону Бера лише до 1,2мг/мл Платини Заважають визначенню всі іони, здатні утворювати йодидні комплекси Pb, Hg, Cd, Ag, Au, Bi, Pd, а також іони, що окислюють йодид-іони, наприклад, Fe, Cu, Ti

Найбільш близьким за технічною суттєвстю та досягаємим результатам до заявляемого є спосіб визначення, який передбачає використання як аналітичної форми для екстракційно-фотометричного визначення Платини його іонного асоціату з тїоціанат-іонами та барвником мапахїтовим зеленим (МЗ) [4] Молярний коефіцієнт поглинання бензолних екстрактів при 630нм становить 56000 Іонний асоціат з співвідношенням компонентів Pt(IV) МЗ = 1:2 утворюється у вузькому інтервалі рН 2,5 - 3,0 Для активування реакції суміш необ-

(13) A

(11) 44119

(19) UA

хдно нагрівати щонайменше 40 хвилин при температурі 85 - 90°C. Визначенню заважає чимало сторонніх іонів, в тому числі і Паладій. Використаний екстрагент (бензол) є високотоксичним.

Завданням винаходу є збільшення чутливості та селективності методики екстракційно-фотометричного визначення Платини.

Поставлене завдання досягається таким чином, що, згідно способу екстракційно-фотометричного визначення Платини, який включає в себе екстракцію Платини толуолом у вигляді іонного асоціату (ІА) з тіоціанат-іонами і органічною основою і наступне фотометрування органічного шару, який відрізняється тим, що як органічну основу використовують поліметиновий барвник хлорид [6-нпро-1,3,3-триметил-3Н-індолий-2]-[1,3',3'-триметил-3'Н-індолий-2']-триметинціаніну (6НДІК), переведення в іонний асоціат проводять при нагріванні протягом 5 хвилин воднодиметилформамідного розчину, що містить суміші компонентів з концентраціями сірчаної кислоти, аскорбінової кислоти, тіоціанат-іонів і барвника 6НДІК відповідно 0,05 - 0,15, 0,0002 - 0,0004, 0,0004 - 0,0008, 0,0001 - 0,0002 моль/л в та 14 - 18% диметилформаміду.

За таких умов визначенню не заважають великі кількості лужних та лужноземельних елементів, Ni, Al, Cr, Co, Fe, Cd, Mn, а також 10-100 кратні кількості Ru, Rh, Cu, Ag, Hg, Pd, Ir. Рівновага екстракції ІА толуолом встановлюється за 30 секунд. Забарвлення екстрактів іонного асоціату Платини стійке не менше 2 годин. Закон Бера справджується в межах 0,01 - 2,00 мг/мл. Молярний коефіцієнт світлопоглинання екстрактів при 553 нм становить 144000.

Відомо, що Платина(IV) утворює інертні галогенідні та тіоціанатні комплекси, заміщення лігандів у яких протікає дуже повільно. Тому ІА Платини з основними барвниками практично не вилучаються за звичайних умов. Для активування реакції комплексоутворення та екстракції нами вивчено вплив температури і дію ультрафіолетового випромінювання. Обидва ці фактори виявились придатними для інтенсифікації процесу комплексоутворення та екстракції ІА платини (фіг. 1).

Для досягнення максимуму екстракції достатнім є перебуванням суміші реагуючих компонентів протягом 30 хвилин на киплячій водяній бані. Причиною різкого покращення екстракції ІА платини при нагріванні є не лише прискорення реакції заміщення лігандів у ацидокомплекс:



але і одночасне відновлення тіоціанатом Pt(IV) до Pt(II), яка екстрагується у вигляді ІА з 6НДІК значно краще. Тому стає зрозумілим, чому введення до складу реагуючої суміші аскорбінової кислоти суттєво зменшує час нагрівання розчинів, необхідний для досягнення максимуму екстракції (рис. 1, крива 1). При цьому абсолютні значення оптичної густини екстрактів ІА в моментрівноваги є практично однаковими.

Аналогічний ефект можна отримати і при УФ-опроміненні суміші реагуючих компонентів перед екстракцією. Правда, в цьому випадку максимум комплексоутворення та екстракції ІА платини досягається лише за 60 хвилин. Так як паладій утво-

рює ІА за звичайних умов, а платина - при підвищеній температурі чи УФ-опроміненні, стає можливим, використовуючи ці відмінності, проводити одночасне екстракційно-фотометричне визначення обох металів у суміші.

На кресленні показана залежність оптичної густини толуольних екстрактів ІА Платини з 6НДІК від часу кип'ятіння розчину перед екстракцією (1, 2) та УФ-опромінення (3).

(1,3,4 -  $2 \cdot 10^{-5}$  М Pt(IV),  $5 \cdot 10^{-4}$  М SCN<sup>-</sup>,  $2 \cdot 10^{-4}$  М 6НДІК,  $2 \cdot 10^{-4}$  М аскорбінової кислоти, 2 - без аскорбінової кислоти, 4 - без кип'ятіння і УФ-опромінення проби).

У табл. 1 - 3 приведено експериментальні дані, що доказують суттєвість концентрації тіоціанат-іонів, диметилформаміду та барвника 6НДІК.

За чутливістю визначення запропонований спосіб переважає найбільш відомі способи визначення Платини (табл. 4).

Для експериментальної перевірки запропонованого способу проведено визначення Платини в чистих солях.

Приклад 1. Методика екстракційно-фотометричного визначення платини з 6НДІК.

В градуйовані пробірки з притертими пробками вносять 0,1 - 1,0 мл аналізованого розчину, що містить до 10 мг платини, приливають 0,5 мл  $5 \cdot 10^{-3}$  М розчину NaSCN, 0,8 мл ДМФА, 0,5 мл 1,2 М розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,2 мл  $5 \cdot 10^{-3}$  М розчину аскорбінової кислоти. Вміст пробірок перемішують, ставлять на киплячу водяну баню і витримують протягом 5 - 10 хвилин. Після охолодження до кімнатної температури додають 0,5 мл  $10^{-3}$  М розчину 6НДІК і доводять об'єм бідистилятом до 5 мл. Тоді доливають 5 мл толуолу і екстрагують протягом хвилини. Екстракти відділяють, центрифугують і вимірюють їх оптичну густину в 0,3 см кюветах на КФК-2МП при  $\lambda_{\text{эф}} = 540$  нм або на спектрофотометрі при 553 нм відносно екстракту контрольного дослідження. Вміст платини знаходять за калібрувальним графіком, побудованим в аналогічних умовах.

Таким чином, використання запропонованого способу екстракційно-фотометричного визначення Платини забезпечує високу чутливість і селективність аналізу. Спосіб є простим, не потребує використання токсичних екстрагентів. Суттєвою перевагою способу є можливість проводити визначення в присутності інших металів платинової групи, а також практично повна відсутність сигналу фону.

Спосіб може бути використаний у заводських, науково-дослідних лабораторіях при аналізі різних платиновмісних матеріалів.

Джерела інформації

1. Хольцбехер З., Дивиш Л., Крап М., Шуха Л., Влачил Ф. Органические реагенты в неорганическом анализе - М Мир, 1979 - С 599.

2. Пилипенко А. Т., Ольхович П. Ф. // Укр. хим. журн. - 1971 - Т. 37, № 22 - С. 1146-1149.

3. Mudakawi J. R., Ramakrishna T. V. // J. Indian Inst. Sci. - 1983 - V. 64, N2 - R57-62.

4. Пилипенко А. Т., Хваткова З. М., Головина В. В. // Журн. аналит. химии - 1986 - Т. 41, № 11 - С. 2045-2049.

Табл. 1

Вплив концентрації тиоціанат-іонів на оптичну густину толуольних екстрактів іонного асоціату Платини

$C(\text{SCN}^-)$ , М	0	0,001	0,003	0,004	0,005	0,006	0,008	0,01
A	0,02	0,24	0,66	0,73	0,82	0,81	0,78	0,60

Табл. 2

Вплив концентрації диметилформаміду на оптичну густину толуольних екстрактів іонного асоціату Платини

$C(\text{ДМФА})$ , %	0	4	8	12	16	20
A	0,23	0,38	0,46	0,68	0,84	0,76

Табл. 3

Вплив концентрації барвника 6НДІК на оптичну густину толуольних екстрактів іонного асоціату Платини

$C(\text{АФ})$ , $10^{-4}$ М	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,6	2,0
A	0,11	0,24	0,46	0,69	0,82	0,82	0,76	0,67

Табл. 4

Показник	Аналог [1]	Аналог [2]	Аналог [3]	Прототип [4]	Запропонований спосіб
$\lambda_{\text{max}}$ , нм	590	540	560	630	553
$\varepsilon$	-	72000	-	56000	144000
$C_{\text{min}}$ , мкг/мл	0,50	0,27	-	0,35	0,135

