

Химия

УДК 546.98+543.25+668.8

А. Р. МКРТЧЯՆ, Г. Н. ШАПОШНИКОВА, А. Г. ХАЧАТРՅԱՆ

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ (II) ЙОДИДОМ

Методом спектрофотометрии изучено взаимодействие платины (II) с йодидом калия. Установлены оптимальные условия определения: кислотность среды, концентрация йодида, время развития максимального значения оптической плотности. Показана возможность спектрофотометрического определения платины (II) в присутствии палладия (II). Относительная ошибка определения не превышает 5,2%.

Введение. Платина является одним из наиболее характерных элементов-комплексобразователей. В [1] Исследована возможность определения платины и палладия в фосфатных растворах гравиметрическим и спектрофотометрическим методами. Гравиметрический метод определения платины заключается в выделении ее в форме $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$. Палладий из фосфорнокислых растворов выделяют в виде диметилглиоксимата. Фосфатные растворы готовили путем прибавления к хлоридным растворам фосфорной и хлорной кислот.

Для определения платины и рения в катализаторе на основе оксида алюминия в [2] предложена методика, включающая последовательное выделение платины и рения из растворов после автоклавного вскрытия катализатора кремнеземом, химически модифицированным N-алил-N¹-пропилтиомочевинной. Последующее определение платины проводят люминесцентным, а рения – фотометрическим методом непосредственно в фазе сорбента.

Метод спектрофотометрии предложен в [3] для определения платины в присадках для улучшения сгорания топлива. Пробу растворяют в смеси соляной и азотной кислот (3:1), в качестве реагента используют хлорид олова (II). Относительное стандартное отклонение 0,3%.

В [4] изучено взаимодействие йодидного анионного комплекса платины (IV) с основным красителем тиазинового ряда триметилтионином. Несмотря на высокую чувствительность определения, метод не лишен недостатков: использование в качестве экстрагентов органических растворителей дихлорэтана и тетрахлоруглерода, довольно узкое значение интервала кислотности водной фазы.

Одной из реакций, ранее всего использованных для титриметрического определения платины (IV), была реакция с йодидом калия в [5]. При взаимодействии избытка йодида калия с Pt (IV) последняя восстанавливается до Pt(II), а выделившийся йод титруется тиосульфатом натрия. При этом образуется также йодидный комплекс платины(II). Метод длителен и неточен.

Йодид калия применяют и для спектрофотометрического определения платины (IV). Впервые этот реагент был использован для определения платины в россыпях путем сравнения окраски исследуемого раствора с окраской свежеприготовленных стандартных растворов платины. В последующем было доказано, что окраска полностью развивается до 90%-ой величины при комнатной температуре через 1 ч после приготовления растворов [6].

Йодид калия был применен также для амперометрического определения платины (IV) [7, 8]. Метод основан на титровании йода, выделившегося при взаимодействии Pt (IV) с йодидом, тиосульфатом натрия. Титрование проводится на фоне ацетатного буфера (рН 6–8). Индикаторный электрод – платина. Метод применен для определения платины в сплавах и катализаторах.

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия платины (II) с йодидом калия и разработке спектрофотометрического метода ее определения.

Экспериментальная часть. Раствор платины (II) готовили растворением точно взятой навески металлической платины в смеси концентрированных соляной и азотной кислот. Восстановление образующейся платины (IV) до платины (II) проводили сульфатом гидразина, избыток которого удаляли путем нагревания.

Рабочие растворы йодида калия готовили растворением перекристаллизованного препарата квалификации ч.д.а в дистиллированной воде. Измерение оптической плотности окрашенных растворов проводили на спектрофотометрах Specord 50 и СФ–4А.

Известно, что платина (IV), как и платина (II), образует с галогенидами комплексные соединения типа двойных солей $H_2[PtHal_4]$ и $H_2[PtHal_6]$. При взаимодействии платины (IV) с йодидом происходит ее восстановление до платины (II) с последующим комплексобразованием. При этом выделяется элементарный йод. При добавлении йодида к раствору платины (II) образуется соединение красного цвета, при этом выделение свободного йода не наблюдается (проба с хлороформом и крахмалом).

При изучении электронных спектров реагирующих компонентов (платины (II) и йодида калия) выяснилось, что спектр поглощения продукта химической реакции йодидного комплекса платины (II) существенно отличается от спектров поглощения исходных веществ, что свидетельствует об образовании нового комплексного соединения с $\lambda_{max}=490$ нм.

На протекание химической реакции существенно влияют кислотность среды, концентрация йодида, а также время образования окрашенного соединения. Показано, что в интервале кислотности 2–8 М как по соляной, так и по серной кислотам и содержанию 5 мл 5%-го раствора йодида ($V=25$ мл) посто-

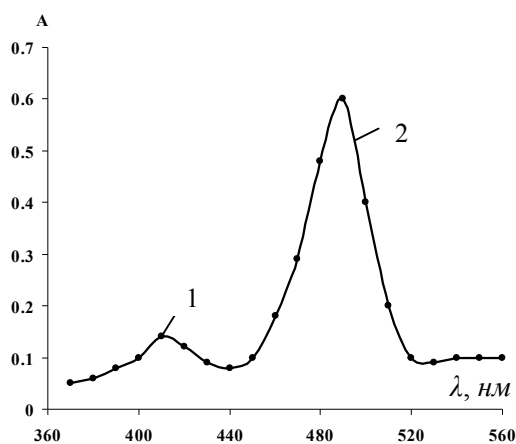
янное и максимальное значение оптической плотности достигается через 10 мин после сливания растворов.

Водные растворы йодида калия с концентрацией 5%, хранящиеся в темном месте, устойчивы в течение 7 суток, в присутствии же кислот они легко окисляются кислородом воздуха до свободного йода. Для выявления возможного мешающего влияния йода был снят спектр его поглощения. Максимум поглощения соответствует 360 нм, следовательно, йод не мешает определению платины ($\lambda_{\max}=490$ нм).

В дальнейшем выяснилось, что при увеличении содержания йодид-иона (10 мл 10%-го раствора KI, $V=25$ мл) определение становится возможным при более низких значениях кислотности, а именно при pH 1–2. Максимальное значение оптической плотности достигается через 10 мин после добавления реагента и остается неизменным в течение 30 мин.

Для выявления концентраций платины (II), которые подчиняются основному закону фотометрии в оптимальных для определения условиях (pH 1–2, $V=25$ мл, 10 мл 10%-го раствора KI, $\lambda_{\max}=490$ нм) был построен градуировочный график. Прямая пропорциональная зависимость наблюдается в интервале содержаний платины (II) $1,8 \cdot 10^{-5}$ – $5,0 \cdot 10^{-4}$ М (3,51–97,5 мкг/мл).

На основании данных градуировочного графика был рассчитан молярный коэффициент светопоглощения йодидного комплекса платины (II) $\epsilon_{490}=10600 \pm 400$ (л·моль⁻¹·см⁻¹).



Спектр светопоглощения смеси йодидных комплексов палладия (1) и платины (2). $C_{Pd(II)}=7,0 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{Pt(II)}=1,5 \cdot 10^{-4}$ М; pH 1; $V_{KI}=10$ мл; $C_{KI}=10\%$, $V_{\text{сумм.}}=25$ мл.

ного комплекса платины (II) [9].

На рисунке представлен спектр поглощения смеси йодидных комплексов палладия (II) и платины (II), а в таблице – результаты определения платины (II) в присутствии палладия (II).

Как видно из таблицы, погрешность определения платины (II) не превышает 5,2%, что находится в допустимых пределах и делает возможным ее определение в присутствии палладия (II).

Как известно, в природе вместе с платиной встречаются и другие элементы платиновой группы, в том числе палладий, например: поликсен (80% Pt, Pd – незначительно), палладистая платина (0,1–7,0% Pd). В связи с этим было интересно изучить влияние палладия на определение платины. Обладая сходными с ней химическими свойствами, палладий(II) также реагирует с йодидом калия. Вначале образуется осадок PdI₂, растворяющийся в избытке реактива с образованием комплексного соединения с $\lambda_{\max}=406$ нм, что существенно отличается от соответствующего значения λ_{\max} для йодид-

Результаты определения платины (II) в присутствии палладия (II). $\lambda=490$ нм, pH 1;
 $V_{KI}=10$ мл; $C_{KI}=10\%$; $V_{сумм.}=25$ мл.

Мольное соотношение Pd (II):Pt (II)	Взято Pt (II), мкг/мл	Взято Pd(II), мкг/мл	Найдено Pt (II), мкг/мл	Относительная погрешность определения, %
4:1	0,029	0,0700	0,028	4,3
5:1	0,039	0,0700	0,037	5,2
6:1	0,014	0,0023	0,013	3,1
10:1	0,014	0,0015	0,014	1,4
20:1	0,014	0,0007	0,013	4,4

Кафедра аналитической химии

Поступила 28.06.2007

ЛИТЕРАТУРА

1. Патрушев В.В., Чубаров А.В., Мандрикова Е.Е. VII научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», Тезисы докладов, Новосибирск, 2004, с. 254. РЖХ. 05.10–19Г.152.
2. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В., Белоусов О.В. – Зав. лаб., 2005, № 2, с. 16.
3. Yang Yan Lin, Wang Li. – Chin. J. Spectrosc. Lab., 2004, v. 21, № 6, p. 1097. РЖХ 05.14–19Г.164.
4. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Гегчян М.Ж., Микаелян Дж. А., Хачатрян А.Г. – Хим. журнал Армении, 2004, т. 57, № 4, с. 57.
5. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. Ч. 2. М.: Мир, 1969, с. 111.
6. Сендел Е.Б. Колориметрические методы определения следов металлов. М.: Мир, 1964, с. 655.
7. Захаров В.А., Гавва Н.Ф. Сонгина О.А. – ЖАХ, 1976, т. 31, № 4, с. 746.
8. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. М.: Химия, 1979, с. 233.
9. Дарбинян Г.Г. Мкртчян А.Р., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. – Ученые записки ЕГУ, 2007, № 2, с. 88.

Ա. Ռ. ՄՎՐՏՉՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ, Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

ՊԼԱՏԻՆ(II)-Ի ՍՊԵԿՏՐԱԼՈՒՍԱՉԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՅՈՂԻԳՈՎ

Ամփոփում

Սպեկտրալուսաչափական եղանակով ուսումնասիրվել է պլատին(II)-ի փոխազդեցությունը յոդիդի հետ:

Հաստատվել են որոշման օպտիմալ պայմանները (միջավայրի թթվությունը, յոդիդի կոնցենտրացիան, օպտիկական խտության առավելագույն արժեքի զարգացման ժամանակահատվածը):

Յույց է տրվել պալադիում(II)-ի ներկայությամբ պլատին(II)-ի սպեկտրալուսաչափական որոշման հնարավորությունը: Որոշման հարաբերական սխալը չի գերազանցում 5,2%-ը:

A. R. MKRTCHYAN, G. N. SHAPOSHNIKOVA, H. G. KHACHATRYAN

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF PLATINUM (II) BY
IODIDE

Summary

The interaction of platinum (II) with iodide has been studied by means of spectrophotometry method.

The optimal conditions for determination (medium acidity, iodide concentration, and the optical density maximum value development period) have been determined.

The possibility of spectrophotometric determination of platinum (II) in the presence of palladium (II) has been shown. The relative error of determination does not exceed 5,2%.