

М.С. Сенишин, Ф.І. Цюпко, М.М. Ларук, Ю.Й. Ятчишин
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра аналітичної хімії

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПЛАТИНИ У ВІДПРАЦЬОВАНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

© Сенишин М.С., Цюпко Ф.І., Ларук М.М., Ятчишин Ю.Й., 2008

Розроблений метод фотоколориметричного визначення платини у відпрацьованих автомобільних каталізаторах. Як фотометричний реагент використано тіосемікарбазид. Досліджено оптимальні умови фотоколориметрування та взаємодії платини з тіосемікарбазидом.

In this article photokolorymetrical method of platinum determination in used automobile catalyser has been worked out. Thiosemicarbazide was used as photometrical reagent. Optimal conditions for photokolorymetration process and interaction between platinum and thiosemicarbazide were analysed in the article.

Постановка проблеми. Визначають вмісту платини у каталізаторах, сплавах, рудах зазвичай гравіметричним методом, відділяючи її у вигляді гексахлорплатинату амонію і подальшим термічним розкладом цієї сполуки. Цей метод дає добрі результати, проте є вивальним і трудомістким, тому що після обробки проби “царською горілкою” необхідно усувати нітрат-іони упарюванням та здійснювати афінаж металів платинової групи (МПГ). У разі аналізу автомобільних каталізаторів “царська горілка” розчиняє велику кількість γ -оксиду алюмінію, який заважає гравіметричному визначенню. Фотоколориметричний метод аналізу практично позбавлений цих недоліків. Серед значної кількості реагентів для фотометричного визначення платини привертає увагу тіосемікарбазид [1, 2, 3], як малочутливий до впливу інших катіонів, що заважає.

Метою роботи є розроблення методу фотоколориметричного визначення платини у відпрацьованих автомобільних каталізаторах за допомогою тіосемікарбазиду.

Експериментальна частина. Вивчення розчинення МПГ з поверхні каталітичного шару нейтралізаторів здійснювали обробкою сумішшю HCl і HNO_3 (1:3) при кип'ятінні. Встановлено методами полярографічного та гравіметричного аналізу, що кислоти екстрагують з каталізатора, крім платинових металів, велику кількість сполук алюмінію, свинцю, заліза та нікелю (табл.1).

Таблиця 1

Середній вміст неблагородних металів у відпрацьованих автомобільних каталізаторах

Метал	Вміст металу у відпрацьованих каталізаторах, г/кг	Джерело надходження металу
Al	12,5	γ -оксид алюмінію, який є носієм каталітичного шару
Pb	8,0	бензин з добавкою тетраетилсвинцю
Fe	1,76	корпус з нержавіючої сталі, в якому міститься каталізатор
Ni	0,17	

Присутність таких великих кількостей сполук інших металів заважає полярографічному та гравіметричному визначенню платини. У зв'язку з цим нами досліджувалась можливість використання фотометричного методу для аналізу автомобільних каталізаторів.

Відомо, що комплекс платини з тіосемікарбазидом набуває синього забарвлення при $\text{pH}=6-9$ [2, 3]. Для встановлення умов фотометрування нами був знятий спектр (рис. 1) та досліджена

залежність екстинції від рН розчину (рис. 2) звідки видно, що максимальне значення оптичної густини при оптимальній довжині хвилі $\lambda=583$ нм спостерігається при рН=7-8. Доведення середовища розчину до такого значення рН здійснювали додаванням 1н. розчинів NaOH, Na₂CO₃ або використовували лужні буферні суміші.

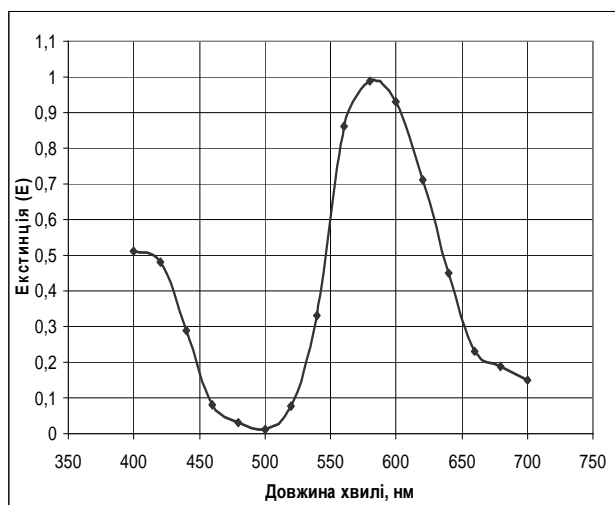


Рис. 1. Спектр поглинання комплексу платини з тіосемікарбазидом

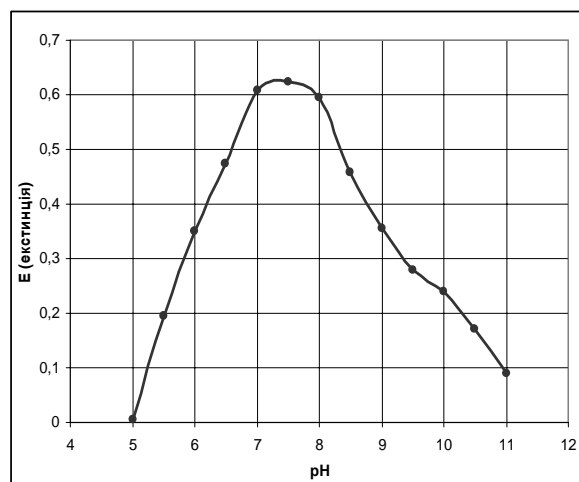


Рис. 2. Залежність екстинції (оптичної густини) комплексу Pt з тіосемікарбазидом від рН

Реакція комплексоутворення проходить повільно, що підтверджується зростанням екстинції з часом (див. рис. 3 і табл.2).

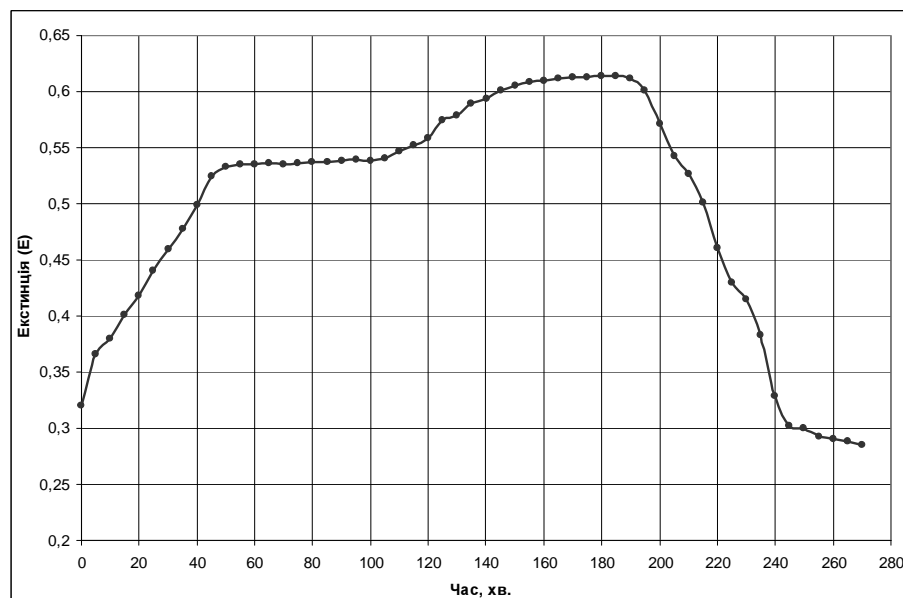


Рис.3. Зміна екстинції розчину комплексу платини з тіосемікарбазидом від часу

Як видно з рис. 3, крива залежності екстинції від тривалості реакції комплексоутворення має ступінчатий характер і оптимальна тривалість реакції до фотокolorиметрування τ від 50 до 105 хв. Очевидно, це можна пояснити послідовними процесами, наведеними у табл. 2.

Етапи взаємодії платини з тіосемікарбазидом

Тривалість реакції	Спостереження	Висновки
0 – 50 хв	інтенсивність синього забарвлення (екстинція) зростає	утворення і “дозрівання” комплексу ТСК з платиною
50 – 105 хв	період стабільності екстинції (синього забарвлення)	етап стійкості комплексу платини з ТСК
105 – 190 хв	синій розчин мутніє	утворення завислих частинок (початок розпаду комплексу ТСК з Pt)
від 190 хв і далі	інтенсивність забарвлення падає, випадає бурий осад	етап розкладу синього комплексу

Встановлення стехіометрії при взаємодії платини (II) і (IV) з тіосемікарбазидом. В літературі описана взаємодія лише двовалентної платини з ТСК, яка, за даними авторів, приводить до утворення комплексу із стехіометричним співвідношенням 1:2 відповідно. Даних про можливість утворення забарвлених комплексів чотирьохвалентної платини з ТСК не знайдено. Нами вперше методом фотоколориметричного титрування встановлено, що Pt(II) взаємодіє з тіосемікарбазидом у мольному співвідношенні як 1:4, а Pt(IV) – як 1:6 (рис. 3). Для дослідження брали однакові об'єми стандартних розчинів Pt(II) та Pt(IV) ($C=0,0050M$) і при $pH = 7,5$ фотометрично титрували 0,02 М розчином тіосемікарбазиду (рис. 4).

Щоб з'ясувати можливість використання розробленого нами методу визначення платини у відпрацьованих автомобільних каталізаторах (вміст Pt 0,09–0,11 %), була виконана серія дослідів з штучними (модельними) сумішами розчинів солей платини з відповідною добавкою сполук алюмінію, свинцю, заліза та нікелю та з використанням двох варіантів попереднього відділення іонів металів, що заважають.

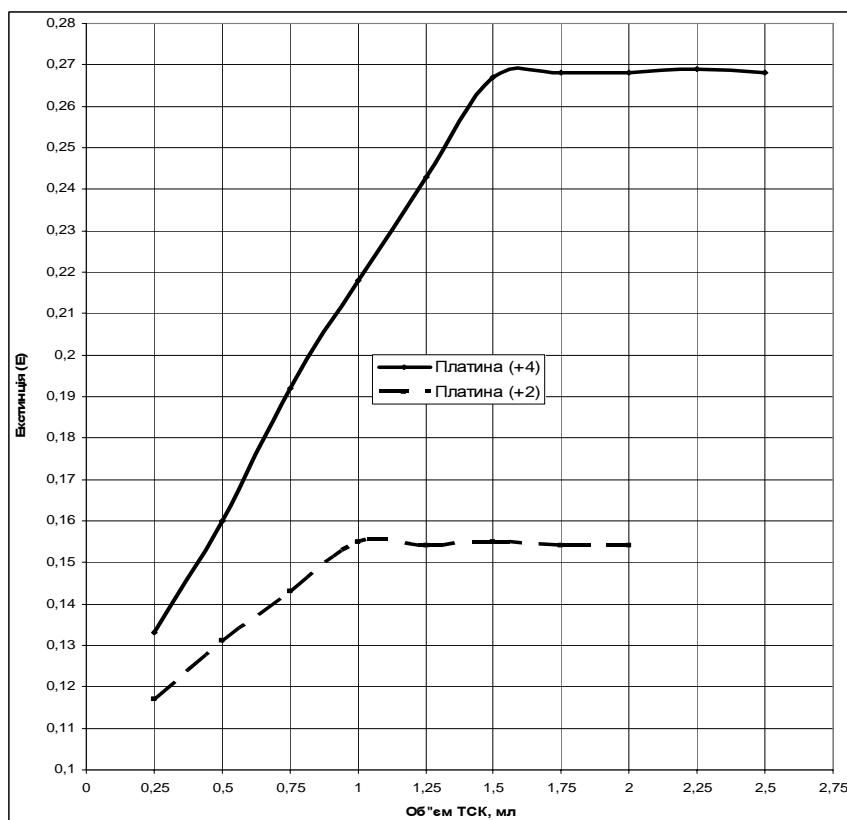


Рис.4. Фотоколориметричне титрування платини тіосемікарбазидом

Суть 1-го варіанта полягає в тому, що до соляно-кислого розчину суміші металів об'ємом 20 мл краплями додавали 1н. розчин NaOH до слабколужного середовища (рН=7,5). Гідроксиди неблагородних металів, які утворюються при цьому, відфільтровували, фільтр промивали 40–50 мл гарячої води. Отриманий розчин переносили в колбу місткістю 100 мл, додавали 10 мл 0,02 М розчину тіосемікарбазиду і доводили до мітки дистильованою водою, перемішували і через 50 – 55 хвилин фотометрували при $\lambda = 583$ нм (або жовтий світлофільтр) в кюветі з товщиною шару 1 см відносно розчину порівняння. Розчин порівняння готували одночасно і аналогічно аналізованій пробі. Вимірювання оптичної густини виконували за допомогою фотокolorиметра Spekol-11. Кількість платини знаходили за калібрувальним графіком (рис. 5). Результати визначення платини цим методом наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Результати визначення платини у штучних сумішах з солями Al, Pb, Fe, Ni після їхнього відділення у вигляді гідроксидів фільтруванням

Взято Pt на аналіз, мг	Знайдено Pt в штучних сумішах, мг	Похибка визначення, мг	Відносна похибка, %
1,01481	0,83	-0,18	-18,2
1,35308	1,11	-0,24	-17,7
2,02960	1,67	-0,35	-17,2
2,36790	1,97	-0,40	-16,9

Отримання занижених результатів можна пояснити значною адсорбцією платини осадами гідроксидів неблагородних металів, отже, цей варіант попереднього відділення інших металів є непридатним для аналізу.

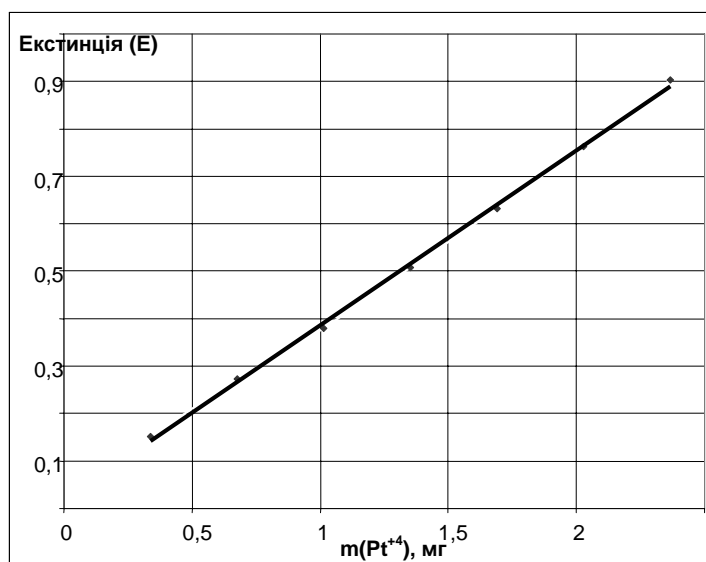


Рис.5. Калібрувальний графік фотометричного визначення комплексу тіосемікарбазиду з Pt(IV)

2-й варіант. Для усунення недоліків вищезазначеного варіанта ми виконали визначення платини без відділення неблагородних металів. Було встановлено, що в присутності надлишку H_3PO_4 та NaF утворюються стійкі комплекси з цими неблагородними металами, які в слабколужному середовищі (рН=7,5) не взаємодіють з тіосемікарбазидом, а платина зберігає свою реакційну здатність.

Виконання аналізу. До соляно-кислого розчину штучної суміші платини та неблагородних металів металів об'ємом 20 мл додавали 5 мл концентрованої H_3PO_4 і ~ 0,3 г NaF, і краплями 1 н. розчин NaOH, доводячи рН=7,5. Отриманий розчин переносили у колбу місткістю 100 мл, додавали 10 мл 0,02 М тіосемікарбазиду і доводили водою до мітки. Результати фотометрування таких штучних сумішей з різною кількістю платини та інших металів наведено у табл. 4.

Підготовку проби для визначення платини в автомобільних каталізаторах здійснювали так: наважку розмеленого каталізатора 1,0 – 2,5 г поміщали у стакан, накритий годинниковим склом, і розчиняли в 20 мл гарячої “царської горілки”. Екстракт відфільтрували від твердої фази, випарили до "вологих солей", потім до залишку додавали невелику кількість соляної кислоти і повторно випаровували. Отриманий соляно-кислий розчин розводили водою до 10 мл, додавали 5 мл H_3PO_4 (конц.) та ~ 0,3 г NaF при перемішуванні та невеликому нагріванні, а потім краплями 1 н. розчин NaOH до рН=7,5. Цей розчин переносили у колбу місткістю 100 мл, додавали 10 мл 0,02 М тіосемікарбазиду, доводили водою до мітки і перемішували. Після 50–55 хв витримки фотометрували відносно розчину порівняння, в умовах, описаних вище у варіанті 1.

Результати фотоколориметричного визначення платини у штучних сумішах та у відпрацьованих каталізаторах наведено у табл. 4.

Таблиця 4

Результати визначення платини у штучних сумішах та автомобільних каталізаторах без відділення неблагородних металів в присутності H_3PO_4 і NaF

Результати визначення платини в штучних сумішах			Результати визначення платини у відпрацьованому каталізаторі		
Взято Pt, мг	Знайдено Pt, мг	Відносна похибка, %	Наважка каталізатора, г	Знайдено Pt,	
				мг	г/кг
1,0148	1,00	-0,47	1,2700	1,26	0,9921
1,3530	1,33	-1,69	1,2502	1,25	0,9990
2,0296	2,01	-0,96	2,5257	2,50	0,9898
2,3679	2,35	-0,76	2,5309	2,52	0,9957

Висновки: 1) Розроблена методика фотоколориметричного визначення платини у відпрацьованих автомобільних каталізаторах, яка є експресною і задовільно точною (відносна похибка до 2 %). 2) Встановлено, що тіосемікарбазид придатний, як реагент, для фотоколориметричного визначення Pt(II) і Pt(IV). 3) Методом фотометричного титрування вперше визначена стехіометрія взаємодії Pt(II) і Pt(IV) з тіосемікарбазидом у співвідношенні 1:4 та 1:6 відповідно.

1. *Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота / Гинзбург С.И., Гладышевская К.А., Езерская Н.А. и др. – М.: Наука, 1965. – 392 с.* 2. *Барковский В.Ф. Фотоколориметрическое определение платины в присутствии серебра // Химия и химическая технология. – 1958. – № 3. – С.52–55.* 3. *Барковский В.Ф. Комплексные соединения платины с тиосемікарбазидом // Журнал неорганической химии. – 1959. – № 11. – С.2466–2469.*