

Химия

УДК 542.61+535.2+546.92+668.814

Н.О. ГЕОКЧЯН, А.А. ЕГИАЗАРЯН, Дж.А. МИКАЕЛЯН, А.Г. ХАЧАТРЯН

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЙОДИДНОГО КОМПЛЕКСА ПЛАТИНЫ(IV)
С ТИАЗИНОВЫМ КРАСИТЕЛЕМ ТЕТРАМЕТИЛТИОНИНОМ
В СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЕ**

Изучено взаимодействие пентайодоплатината(IV) с органическим основным красителем тиазинового ряда – метиленовым голубым (МГ) в сернокислой среде. Образующийся ионный ассоциат экстрагируется бинарной смесью дихлорэтан (ДХЭ) – четыреххлористый углерод (CCl_4) в объемном соотношении 1:1 (по 5мл). Установлены оптимальные условия образования ионного ассоциата пентайодоплатината(IV) метиленового голубого и его экстракции в органическую фазу для кислотности водной фазы, концентрации лиганда и красителя, диапазона определяемых содержаний платины(IV) и избирательности экстракции. Определен состав образующегося ионного ассоциата.

Из основных красителей тиазинового ряда метиленовый голубой (МГ) был применен для определения микрограммовых количеств золота(III) [1–5], палладия(II) [6, 7] и осмия(IV) [8] экстракционно-абсорбциометрическими методами.

Известна также работа, в которой описано определение осмия в виде родонидного комплекса с использованием метиленового синего [9]. Настоящее исследование посвящено разработке экстракционно-абсорбциометрического метода определения микроколичеств платины(IV) тетраметилтионином, который для этой цели используется нами впервые.

Экспериментальная часть. Стандартный запасной раствор гексайодоплатината(IV) готовили по методике, описанной в [10]. Раствор бромидкалия готовили из точной навески препарата квалификации х.ч., а водный раствор тетраметилтионина – растворением точной навески препарата красителя квалификации “для микроскопии” в дистиллированной воде. Использовали органические растворители квалификации ч.д.а. и х.ч. (дихлорэтан квалификации ч.) без дополнительной очистки. Объем водной фазы составлял 10мл, органической – 5мл. Равновесные значения рН водной

фазы контролировали милливольтметром РН-121. Спектры поглощения органических экстрактов снимали на спектрофотометре СФ-16.

Нами было установлено, что пентайодоплатинат(IV)-анион образует с МГ соединение, экстрагирующееся различными растворителями и их бинарными смесями. Наиболее эффективным экстрагентом оказалась смесь дихлорэтан (ДХЭ)—четырёххлористый углерод (CCl_4) в объемном соотношении 1:1 (по 5мл), которая обеспечивает максимальную оптическую плотность (ОП) экстрактов ионных ассоциатов и низкую ОП “холостых” экстрактов.

Были сняты спектры светопоглощения экстрактов ионного ассоциата (ИА), “холостых” экстрактов и водного раствора красителя тетраметилтионина. Во всех трех случаях максимум на спектрах светопоглощения наблюдается при одной и той же длине волны — 655нм. Для определения оптимальных условий экстракции была изучена зависимость ОП экстрактов ИА от кислотности водной фазы в интервале от рН 4,0 до 3,0 моль/л по серной кислоте. Кислотность водной фазы регулировали добавлением серной кислоты. Было установлено, что максимальные и постоянные значения ОП экстрактов ИА с МГ наблюдаются при рН 1,0 по H_2SO_4 . При всех значениях кислотности максимум на кривых светопоглощения органических экстрактов ИА с МГ наблюдается при длине волны 655нм, что совпадает с максимумом светопоглощения ОП как “холостого” экстракта, так и водного раствора красителя. Это доказывает, что экстрагируемая форма одна и та же и в среде рН, и при высоких значениях кислотности. Максимальное и постоянное значение ОП ИА получается при концентрации 0,4–0,6мл 10^{-2} моль/л раствора йодида калия и 1,4–2,0мл 0,05%-го раствора тетраметилтионина соответственно в конечном объеме водной фазы. Образующийся ионный ассоциат практически количественно извлекается в органическую фазу при однократной экстракции в течение двух минут, степень извлечения $R=97,7\%$. ОП экстрактов ИА пентайодоплатината с МГ остается постоянной в течение 50 часов.

Выведена зависимость ОП экстрактов ИА от концентрации платины(IV) в установленных оптимальных условиях с МГ. Из полученных данных выяснилось, что диапазон определяемых содержаний платины(IV) составляет с МГ 2,49–89,59мкгPt/10мл.

Исходя из калибровочного графика рассчитан средний молярный коэффициент светопоглощения $\bar{\epsilon}_{\lambda 655} = 7,65 \cdot 10^4 \text{ моль}^{-1} \text{ л, см}^{-1}$.

Предел обнаружения, рассчитанный по 3S критерию, $C_{\min}=0,02\text{мкг Pt/мл}$ с МГ ($P=0,95$).

Для определения стехиометрического соотношения реагирующих компонентов были использованы данные, полученные из кривой насыщения. Функция прямолинейна при $n=1$ с МГ. Следовательно, мольное отношение компонентов в образующемся ионном ассоциате пентайодоплатината к катиону МГ равно 1:1. т.е.



Согласно литературным данным, при низких значениях кислотностей водной фазы происходит акватация с превращением аниона гексайодоплатина-

та(IV) в анион пентайодоплатината(IV) и образование ИА по схеме (1). Следовательно, кривые зависимости $1/V_R^n = f(1/mA)$ прямолинейны только при $n=1$. Это свидетельствует о том, что анион пентайодоплатината(IV) взаимодействует с катионом тетраметилтионина в молярном соотношении 1:1.

В установленных оптимальных условиях было изучено влияние посторонних и сопутствующих элементов на избирательность экстракции ИА платины(IV) с МГ в конечном объеме водной фазы.

При определении концентрации платины(IV) $24,88 \text{ мкг}/10 \text{ мл}$ не мешают 10^4 -кратные количества цинка, 10^3 -кратные – магния, марганца(II), кобальта(II), никеля(II), меди(II), свинца(II), кадмия и алюминия.

Математические статистические результаты разработанного метода приведены в таблице.

$$n=5; \quad P=0,95; \quad t_a=2,78; \quad \lambda=655 \text{ нм}$$

Содержание платины, мкг		$S = \sqrt{\frac{\sum (A_i - \bar{A})^2}{(n-1)}}$	Коэффициент вариации, $\omega = \frac{S}{\bar{A}} \cdot 100\%$	Доверительный интервал, $\bar{A} \pm t_a \cdot S/\sqrt{n}$
введено	найдено			
A	$\bar{A}$			
0,44 0,44 0,45 0,43 0,43	0,438	$1,95 \cdot 10^{-2}$	4,45	$0,438 \pm 0,0242$

На основании полученных результатов разработан экстракционно-абсорбциометрический метод определения платины(IV) с тетраметилтионом.

Кафедра аналитической химии

Поступила 28.06.2002

ЛИТЕРАТУРА

1. Ducret Z., Maurel H. – Anal. Chem. Acta, 1959, v. 21, № 7, p. 74.
2. Ганчев Н., Атанасова Б. – ЖАХ, 1967, т. 22, вып. 2, с. 274–275.
3. Тараян В.М., Микаелян Дж.А. – Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 10, с. 829–835.
4. Тараян В.М., Микаелян Дж.А. – Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 4, с. 338–342.
5. Микаелян Дж.А. Экстракционно-абсорбциометрическое определение золота(III) в рудах основными красителями: Автореф. дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ер., 1971, 19 с.
6. Тараян В.М., Микаелян Дж.А. – Арм. хим. ж., 1973, т. XXVI, № 9, с. 720–723.
7. Xu Q., Gu J., Xu X., Zhou Z. – Anal. Chem., 1986, v. 14, № 10, p. 721–724.
8. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. – Ученые записки ЕГУ, 1999, № 2, с. 126–128.
9. Marczenko Z., Uscinska Y. – Anal. Chem. Acta, 1981, v. 123, p. 271–277.
10. Овсепян Е.Н., Чан Ким-Тьен, Микаелян Дж.А. – ЖАХ, 1983, т. 38, вып. 7, с. 1277–1278.

ՀԵՔՍԱՅՈՂՊԼԱՏԻՆԱՏ(IV)-Ի ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԹԻԱԶԻՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ՝
ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼԹԻՈՆԻՆԻ ՀԵՏ ԾՇՄԲԱԹՎԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ամփոփում

Հետազոտվել է պլատին(IV)-ի յոդիդային աղիդրոնալեքսի փոխազդեցությունը թիազինային շարքի օրգանական հիմնային ներկանյութ՝ տետրամեթիլթիոնինի հետ: Առաջացած միացությունը լուծահանվում է դիքլորէթան – քառաքլորածխածին (1:1) բինար խառնուրդով: Ինչպես գոյացող գունավոր միացության, այնպես էլ «կույր» էքստրակտների առավելագույն լուսակլանումը դիտվում է 655 մմ ալիքի տակ:

Օպտիմալ թթվության պայմաններում (pH 1,0՝ ըստ ծծմբական թթվի) 2 րոպե տևողությամբ միանվագ էքստրակցիայով պլատին(IV)-ը գործնականորեն քանակապես ($R=97,7\%$) լուծահանվում է օրգանական լուծիչի ֆազը: Գոյացող իոնական ասոցիատը կայուն է 50 Ժամ:

Կալիումի յոդիդի օպտիմալ կոնցենտրացիան ապահովվում է 0,4–0,6 մլ 10^{-2} մոլ/լ-ից, իսկ ներկանյութի օպտիմալ կոնցենտրացիան՝ 1,4–2,0 մլ 0,05%-ոց լուծույթից:

Գունավոր միացության դիքլորէթան – քառաքլորածխածինային էքստրակտները ենթարկվում են ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին (Բերրի օրենք) ջրային ֆազում 2,49–89,59 մկգ/10 մլ պլատին(IV)-ի պարունակության դեպքում: Լուսակլանման թվացող մոլային գործակիցը՝ $\epsilon_{655} = 7,65 \cdot 10^4 \text{ Լ} \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{սմ}^{-1}$; $C_{\text{սի}} = 0,02 \text{ մկգ Pt/մլ}$ ($P=0,95$):

Ուսումնասիրվել է պլատին(IV)-ի որոշման վրա խանգարիչ և ուղեկցող մի շարք տարրերի ազդեցությունը: Մշակվել է տետրամեթիլթիոնինով պլատինի որոշման էքստրակցիոն-աքսորեցիոմետրական եղանակ:

N.O. GEOKCHYAN, A.A. EGHIAZARYAN, J.A. MICKAELYAN, H.G. KHACHATRYAN

STUDY OF INTERACTION OF HEXAIODOPLATINATE(IV) WITH
THIAZINE RAW DYE TETRAMETHYLTHIONINE IN SULFURIC ACID
MEDIUM

Summary

An interaction between platinum(IV) iodide acidocomplex and thiazine raw organic basic dye tetramethylthionine has been studied. Compound forming in the system is extracted by dichloroethane – carbon tetrachloride (1:1) binary mixture. Maximal light absorbance (extinction) for extracts of forming compound as well as for “blind” extracts is observed at 655 nm wavelength.

At the optimal acidity conditions (pH 1,0 by sulfuric acid) platinum(IV) is extracted almost quantitatively ($R=97,7\%$) to the organic solvent phase by means of single extraction during 2 minutes' shaking. The formed ionic associate is stable during 50 hours' period.

The optimal concentration of potassium iodide is $0,4-0,6 \text{ ml } 10^{-2} \text{ mol/l}$; optimal quantity of tetramethylthionine is secured by the addition of $1,4-2,0 \text{ ml}$ of $0,05\%$ solution of the dye.

Dichloroethane – carbon tetrachloride extracts of colored compound submit to the photometry main law (Beer's law) in the range of platinum(IV) content in aqueous phase $2,49-89,59 \text{ mcg/10ml}$. The molar coefficient of extinction $\epsilon_{655} = 7,65 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $C_{\min}=0,02 \text{ mcg Pt/ml}$ ($P=0,95$).

The influence of a series of interfering and accompanying elements on the determination of the platinum(IV) has been studied. An extraction-absorptiometric method for determination of platinum by tetramethylthionine has been elaborated.