

17. Pople J. A., Beveridge D. L. — Approximate Molecular Orbital Theory, N. Y., McGraw-Hill, 1970. 214с.
18. Китайгородский А. Н., Зорький П. М., Бельский Р. К. — Строение органических веществ, М., Наука, 1980, 648 с.
19. Клопман Г. — Общая теория возмущений. В сб. «Реакционная способность и пути реакций», М., Мир, 1977.
20. Obendorf S. K., Glusker J. P., Hansen P. R., Eerguson M. M., Correll H. L. — Bioinorg. chem., 1976, v. 6, p. 29.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 134—136 (1994 г.)

УДК 546.59+542.61+543.426

ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ЗОЛОТА ТИОНИНОМ

Н. О. ГЕОКЧЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 IV 1993

В литературе известны методы экстракционно-флуориметрического определения микрограммовых количеств золота основными красителями родаминового [1—3] и акридинового [4—8] классов. Однако для родаминовых красителей отмечена плохая воспроизводимость результатов, а акридиновые характеризуются невысокой чувствительностью.

Настоящая работа посвящена изучению флуоресцентной реакции тионина с хлоридным ацидокомплексом золота (III). Тионин—представитель тиазинового ряда основных красителей. Экстракционно-флуориметрические методы определения микрограммовых количеств золота (III) красителями данного ряда в литературе отсутствуют, поэтому можно утверждать, что с этой целью тионин применяется нами впервые.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Стандартный раствор золота (III) готовили, как описано в работе [9]. Раствор тионина готовили путем растворения навески препарата красителя в дистиллированной воде. Равновесные значения рН водной фазы измеряли рН-метром-милливольтметром «рН-121». Спектры светопоглощения органических экстрактов снимали на спектрофотометре «СФ-16». Спектры флуоресценции регистрировали и интенсивность флуоресценции измеряли на спектрофлуориметре «MPF-43» фирмы «Перкин-Эльмер».

Были сняты спектры светопоглощения и флуоресценции экстрактов ионного ассоциата хлораурата тионина и самого красителя. Максимум на спектре светопоглощения наблюдается при длине волны 530 нм, в то время как максимум на спектре флуоресценции—при 605 нм. С целью выбора наиболее подходящего экстрагента были испробованы

различные органические растворители, а также их бинарные смеси. Критерием для выбора экстрагента является отношение дифференциальной интенсивности флуоресценции экстракта хлораурата тионина к интенсивности флуоресценции «холостого» экстракта. При использовании дихлорэтана степень извлечения ионного ассоциата хлораурата тионина, а потому и указанное отношение максимальны по сравнению со всеми опробованными растворителями.

Разница энергий между энергетическими уровнями основного и возбужденного электронных состояний сложных органических молекул зависит от кислотности среды. Это является следствием изменения степени протонизации и вызванной этим поляризации молекул. При этом часто наблюдается также изменение спектров поглощения и спектров люминесценции растворов.

С целью определения области оптимальной кислотности была изучена зависимость дифференциальной интенсивности флуоресценции от кислотности водной фазы в интервале от 5,0 моль/л до pH 4,0 по соляной кислоте. Максимальные и постоянные значения интенсивности флуоресценции имеют экстракты, полученные из водных фаз с кислотностью от 1,0 моль/л до pH 3,0. В дальнейшем экстракцию осуществляли при pH 1,0. В указанном интервале кислотности интенсивность флуоресценции дихлорэтановых экстрактов достигает максимальных и постоянных значений при концентрации тионина ($9,4 \cdot 10^{-6}$ — $3,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в конечном объеме водной фазы. Коэффициент распределения ионного ассоциата между водной и органической фазами был рассчитан по методу многократных экстракций. В установленных оптимальных условиях при равных объемах водной и органической фаз фактор извлечения хлораурата тионина дихлорэтаном составляет $K_a = 88,5$. Равновесие устанавливается после встряхивания в течение 2 мин, причем ионный ассоциат переходит из водной фазы в органическую практически количественно при однократной экстракции.

Интенсивность флуоресценции дихлорэтановых экстрактов хлораурата тионина остается постоянной в течение 4 сут. Прямолинейность градуировочного графика зависимости интенсивности флуоресценции от содержания золота (III) в водной фазе наблюдается в интервале концентраций золота 0,07—1,85 мкг/мл. Предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию, составляет 0,6 нг/мл.

Определению 6,2 мкг золота (III) в 10 мл не мешают миллиграммовые количества алюминия, цинка, магния, меди (II), кобальта (II), никеля (II) и ряда других элементов. Определению мешают сурьма (V), платина (IV) и таллий (III).

На основании полученных результатов разработана методика экстракционно-флуориметрического определения золота в катализаторах, с использованием которой в стандартном образце катализатора с паспортным содержанием золота 0,26% было найдено ($0,27 \pm 0,02$)% при количестве параллельных определений $n=5$ и степени надежности $P=0,95$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Подберезская Н. К., Шербов Д. П., Шиленко Е. А.—Сб. «Исследование цветных и флуоресцентных реакций для определения благородных металлов». Алма-Ата, КазИМС, 1969, с. 108.
2. Сушкова В. А.—Сб. «Исследования в области химических и физических методов анализа минерального сырья», Алма-Ата, КазИМС, 1975, № 4, с. 65.
3. Багдавадзе Н. В., Барбакадзе Л. В.—Сообщ. АН ГрузССР, 1965, т. 39, с. 287.
4. Григорян Л. А., Микаелян Дж. А., Тараян В. М.—Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 7, с. 545.
5. Григорян Л. А., Микаелян Дж. А., Тараян В. М.—Зав. лаб., 1982, т. 48, № 7, с. 19.
6. Григорян Л. А., Микаелян Дж. А., Тараян В. М.—ЖАХ, 1980, т. 35, № 1, с. 45.
7. Григорян Л. А., Микаелян Дж. А., Тараян В. М.—Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 11, с. 929.
8. Микаелян Дж. А., Хачатрян А. Г.—Укр. хим. ж., 1988, т. 54, № 5, с. 522.
9. Геокчян Н. О., Хачатрян А. Г.—Арм. хим. ж., 1993, т. 46, № 3—4, с. 138.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 136—138 (1994 г.)

УДК 547.466+546.14

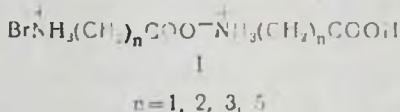
РЕАКЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ α -АМИНОКИСЛОТ С БРОМОМ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

Г. С. МИКАЕЛЯН, Ф. С. КИНОЯН, Н. Г. ХАЧАТРЯН, С. М. АТАШЯН
и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 9 VI 1994

Ранее нами было установлено, что α -, β -, γ - и ω -аминокислоты взаимодействуют с бромом в сухой уксусной кислоте, образуя соли I [1].



Далее было показано, что введение заместителей в β положение α -аминокислот оказывает в ряде случаев негативное влияние. Так, например, аспарагин, аспаргиновая кислота, цистенная кислота и серин в реакцию не вступают [2]. Изучение влияния N-заместителей привело к выводу о том, что N-электронодонорные заместители способствуют, а N-электроноакцепторные заместители препятствуют реакции [2].

Для выяснения вопроса о сфере применения этой реакции исследовались реакции ряда α -аминокислот, не содержащих иных функциональных групп, кроме алкильных, с бромом. Согласно экспериментальным данным, все аминокислоты строения II взаимодействуют с бромом в сухой уксусной кислоте с образованием смешанных солей III. Таким