

**ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЛАТИНЫ (IV) ТИАЗИНОВЫМ
КРАСИТЕЛЕМ ТРИМЕТИЛТИОНИНОМ**

**Н. О. ГЕОКЧЯН, А. А. ЕГИАЗАРЯН, М. Ж. ГЁГЧЯН,
Дж. А. МИКАЕЛЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН**

Ереванский государственный университет

Поступило 30 I 2004

Изучено взаимодействие йодидного анионного комплекса платины (IV) с основным красителем тиазинового ряда – триметилтионином (азур II). Образующийся ионный ассоциат (ИА) экстрагируется бинарной смесью (2,5+2,5) дихлорэтана (ДХЭ) с тетрахлоруглеродом (CCl₄). Установлены оптимальные условия для образования ИА пентайодоплатината (IV) азура II и условия его экстракции в органическую фазу: кислотность водной фазы, концентрация красителя, избирательность экстракции, диапазон определяемых содержаний платины (IV). Определен состав образующегося ИА. Разработана методика экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств платины (IV), которая опробована на катализаторах, содержащих платину.

Табл. 1, библиографических ссылок 12.

Ранее для определения микрограммовых количеств платины (IV) экстракционно-абсорбциометрическим методом из основных красителей в основном применялись трифенилметановые, оксазиновые и родаминовые красители [1–5]. Для методов с применением этих красителей характерна достаточно высокая чувствительность, однако они не всегда обеспечивают необходимую воспроизводимость получаемых результатов.

Известно также, что наиболее чувствительные методы определения платины (IV) основаны на использовании органических основных красителей из ряда трифенилметановых (кристаллический фиолетовый) [6, 7]. Разработаны также чувствительные методики с тиазиновыми и акридиновыми красителями: тетраметилтионином [8], толуидиновым голубым [9] и акридиновым желтым [10].

Настоящее исследование посвящено разработке нового более чувствительного экстракционно-абсорбциометрического метода определения микрограммовых количеств платины (IV) основным красителем тиазинового ряда – триметилтионином (азуром II), который для этой цели применяется впервые.

Методика эксперимента

Стандартные и рабочие растворы платины (IV) хлористоводородной кислоты $H_2[PtCl_4]$ готовили по методике [1]. Водный раствор триметилтионина готовили растворением точной навески препарата красителя квалификации “ч.д.а.” в дистиллированной воде. Использованы органические растворители квалификации “ч.д.а.” и “х.ч.”. Дихлорэтан (квалификации “ч.”) дополнительной очистки не подвергали. Равновесные значения pH водной фазы контролировали при помощи pH-метра “pH-121” со стеклянным электродом. Оптическую плотность (ОП) водных растворов и органических экстрактов измеряли на спектрофотометре “СФ-16”. Кислотность водной фазы регулировали добавлением соответствующих количеств серной кислоты необходимой концентрации.

Результаты и их обсуждение

Из большого числа органических растворителей, а также их бинарных смесей, опробованных для извлечения образующегося тройного соединения, наиболее эффективной оказалась бинарная смесь ДХЭ с CCl_4 (2,5+2,5), обеспечивающая максимальный полезный аналитический сигнал при минимальных фоновых значениях. Объемное соотношение водной и органической фаз 2:1. Сняты спектры светопоглощения органических экстрактов образующегося ИА, водных растворов красителя и “холостых” экстрактов. Во всех случаях максимум светопоглощения наблюдается при одной и той же длине волны ($\lambda = 650$ нм).

При установлении оптимальной кислотности водной фазы оказалось, что экстракцию ИА пентайодоплатината (IV) азура II можно проводить в интервале кислотности водной фазы от pH 4,0 до 7,0N по серной кислоте, а максимальное извлечение ИА пентайодоплатината (IV) азура II при минимальных значениях ОП “холостых” экстрактов наблюдается при кислотности водной фазы pH 1,0 по серной кислоте. Наиболее количественное извлечение ИА пентайодоплатината (IV) азура II в органическую фазу имеет место при концентрации лиганда (КУ) $1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л и реагента-красителя, обеспечиваемого добавлением 1,2 мл 0,1% раствора азура II.

При добавлении реагента-красителя на кривых насыщения наблюдается димеризация, которая наблюдалась и ранее при разработке экстракционно-абсорбциометрической методики для определения микроколичеств палладия (II) с тиазиновыми красителями.

Методом повторной экстракции было установлено, что для практически полной экстракции образующегося ИА пентайодоплатината (IV) азур II достаточно однократное экстрагирование в течение 2 мин. Степень извлечения R=96,87%. Экстракт ИА пентайодоплатината (IV) азур II устойчив в течение 80 мин. В найденных оптимальных для образования ИА и его экстракции условиях при эффективной длине волны подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается в интервале содержания платины 1,25–34,84 мкг Pt в 10 мл водной фазы. Молярный коэффициент светопоглощения рассчитанный из данных калибровочного графика, равен $\bar{\epsilon}_{650} = 4,4 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Предел обнаружения рассчитан по 3S-критерию – $C_{\min} = 0,18 \text{ мкг/мл}$. Мольное соотношение компонентов в образующемся ионном ассоциате установлено методом прямой линии Асмуса [11] и равно 1:1. Кривые $1/V_{R^n} = f(0,5/mA)$ прямолинейны только при $n=1$, что свидетельствует о том, что в указанных условиях пентайодоплатинат (IV) взаимодействует с катионом азур II в мольном соотношении 1:1. Реакция взаимодействия и образования ИА происходит по следующей схеме:



где RCl – это азур II.

Это согласуется с работами, где установлено, что йодидный комплекс $[PtY_6]^{2-}$ наиболее устойчив из всех гексагалогеноплатинатов. Об этом свидетельствуют качественные и препаративные данные [12]. Известно также, что комплексная кислота $H_2[PtY_6]$ образует соли с органическими основными красителями [12], а при низких значениях кислотности водной фазы происходит аквазация гексайодоплатината (IV) в пентайодоплатинат (IV) и образование ИА происходит по схеме (1), следовательно, кривые зависимости $1/V_{R^n} = f(0,5/mA)$ прямолинейны только при $n=1$, т. е. анион пентайодоплатината (IV) взаимодействует с катионом триметилтионином в мольном соотношении 1:1. В установленных оптимальных условиях изучено влияние ряда посторонних и сопутствующих элементов на экстракцию ИА пентайодоплатината (IV) с триметилтионином в конечном объеме водной фазы.

При определении концентрации платины (IV) 24,88 мкг Pt/10 мл не мешают $2,2 \cdot 10^4$ -кратные количества кобальта и цинка, $0,56 \cdot 10^3$ -кратные количества алюминия, марганца (II), никеля (II) и кадмия, $0,84 \cdot 10^3$ – $1,12 \cdot 10^3$ -кратные количества меди (II) и магния соответственно. Из анионов $0,56 \cdot 10^3$ -кратные количества – карбонат-, тиосульфат-, хромат- и бихромат-анионы.

Определению платины (IV) мешают золото (III), палладий (II), осмий (IV), таллий (III) и хлор-анион.

На основании полученных данных разработан экстракционно-абсорбциометрический метод определения платины, который опробирован на различных образцах платиносодержащих катализаторов.

Ход анализа образца катализатора приведен в [10]. Содержание платины определяют в аликвотной части раствора, создавая оптимальные условия данного разработанного метода.

Математические статистические результаты разработанного метода приведены в таблице.

Таблица

Определение платины (IV) в катализаторе
 $m=1$ г/100 мл Р=0,95; $n=5$, $t_{\alpha} = 2,78$

Содержание Pt, %		n	1г/100мл /0,5мл	\bar{A}	$S = \sqrt{\frac{\sum(A_i - \bar{A})^2 + \dots}{(n-1)}}$	Доверительный интервал $\bar{A} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	Коэффициент вариации $\omega = \frac{S}{\bar{A}} \cdot 100\%$
в стандартном образце	найденно разработанным методом						
0,46	0,49	5	0,12 0,11 0,11 0,10 0,115	0,11	$0,75 \cdot 10^{-2}$	$0,11 \pm 0,009$	6,8%

ՊԼԱՏԻՆԻ (IV) ՄԻԿՐՈԳՐԱՄՍՅՈՒՆ ՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱԲՍՈՐԲՅՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԹԻԱԶԻՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹ ՏՐԻՄԵԹԻԼԹԻՈՆԻՆՈՎ

Ն. Օ. ԳՅՈՎԶՅԱՆ, Ա. Ա. ԵՐԻԱԶԱՐՅԱՆ, Մ. Ժ. ԳՅՈՎԶՅԱՆ, Ջ. Ա. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ և Հ. Գ. ԽԱԶԱՏՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է պլատին (IV)-ի էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ որոշման հնարավորությունը թիազինային շարքի ներկանյութ տրիմեթիլթիոնինոլ (ազուր II) ծծմբաթթվային միջավայրում: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվազ լուծահանվում է (R=96,87%) դիքլորէթան-տետրաքլորածխածին 2,5:2,5 բինար հարաբերությամբ խառնուրդով pH 1,0 ծծմբական թթվի միջավայրից: Լիգանդի (Kd) և ներկանյութի (ազուր II) օպտիմալ քանակությունն ապահովվում է Kd-ի $1,3 \cdot 10^{-2}$ մոլ/լ լուծույթից և 1,2 մլ-0,1% ազուր II լուծույթի ավելացումից: Առավելագույն լուսարձակումը դիտվում է $\lambda=650$ նմ ալիքի երկարության տակ: Իոնական ասոցիատի օպտիկական խտության արժեքն անփոփոխ է՝ մոտ 80 բուպե, իոնական ասոցիատի օպտիկական խտության և պլատինի կոնցենտրացիայի միջև ուղղագծային կախվածությունը դիտվում է $1,25-34,84$ մկգ Pt/10 մլ $\varepsilon = 4,4 \cdot 10^4$ Լ.մոլ⁻¹.սմ⁻¹: $C_{միմիմ}=0,18$ մկգ Pt/մլ:

Ուսումնասիրվել է մի շարք խանգարիչ և ուղեկցող էլեմենտների ազդեցությունը պլատինի (IV) որոշման վրա:

Մշակված մեթոդիկան կիրառվել է կատալիզատորներում պլատինի (IV) որոշման համար:

**EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF PLATINUM (IV)
MICROQUANTITIES THIAZINE RAW DYE TRIMETHYLTHIONINE
IN SULFURIC ACID MEDIUM**

**N. O. GEOKCHIYAN, A. A. EGHIAZARYAN, M. J. GEGCHIYAN,
J. A. MICKAELYAN and H. G. KHACHATRYAN**

An interaction between platinum (IV) iodide acidocomplex and thiazine raw organic basic dye trimethylthionine was been studied. Compound forming in the system is extracted by dichloroetane – carbon tetrachloride (2,5+2,5) binary mixture. Maximal light absorbance (extinction) for extracts of forming compound as well as for blind extracts is observed at 650 nm wavelength.

At the optimal acidity conditions (pH 1,0 by sulfuric acid) platinum (IV) is extracted almost quantitatively (R=96,87%) to the organic solvent phase by means of single extraction during 2 minutes' shaking. The formed ionic associate is stable during 80 min period.

The optimal concentration of potassium iodide is $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ optimal quantity of trimethylthionine is secured by the addition of 1,2ml of 0,1% solution of the dye.

Dichloroetane – 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 1,25–34,84mcg/10ml.

The molar coefficient of extinction $\epsilon_{650} = 4,4 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ $C_{\min}=0,18\text{mcg Pt/ml}$. 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 trimethylthionine has been elaborated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Овсебян Е.Н., Чан Ким Тъен, Микаелян Дж.А.* // ЖАХ, 1983, т. 38, вып. 7, с. 1277.
- [2] *Овсебян Е.Н., Чан Ким Тъен, Микаелян Дж.А.* // Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 11, с. 690.
- [3] *Овсебян Е.Н., Чан Ким Тъен, Микаелян Дж.А.* // Химия и химич. технол. Межвуз. сб. статей, 1985, № 3, с. 76.
- [4] *Геоқчян Н.О., Овсебян Е.Н., Хачатрян А.Г.* // Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 5, с. 282.
- [5] *Овсебян Е.Н., Микаелян Дж. А., Хачатрян А.Г.* // Ученые записки ЕГУ, 1988, № 3 (169), с. 109.
- [6] *Пилипенко А.Т.* // Укр. хим. ж., 1968, т. 34, вып. 4, с. 397.
- [7] *Овсебян Е.Н., Чан Ким Тъен, Микаелян Дж.А.* // Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 89.
- [8] *Геоқчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г.* // Ученые записки ЕГУ, 2003, № 1, с. 75.

- [9] *Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г.* // Ученые записки ЕГУ, 2000, № 2, с. 73.
- [10] *Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г.* // ДНАН РА, 1999, № 2, с. 189.
- [11] *Булатов М.И., Калинин И.П.* Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрометрическим методам анализа. Л., Химия. (изд. 2-е), 1968, с. 187.
- [12] *Рол А., Vaidya M.* // J. Chem. Soc., 1960, p. 3431.