

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.61 + 535.2 + 546.92 + 668.814

Н. О. Геокчян

**Экстракционно-фотометрическое определение микрограммовых количеств платины (IV) тиазиновым красителем диметилтионином**

(Представлено чл.-кор. НАН РА А.С. Норавяном 9/II 2011)

**Ключевые слова:** платина (IV), экстракция, фотометрия, тиазиновый краситель, реагент – диметилтионин, молярный коэффициент

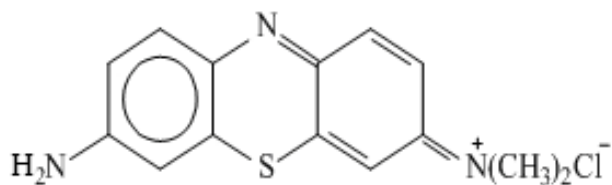
Разработка методов определения платины с высокой чувствительностью, селективностью и простотой выполнения анализа является сегодня весьма актуальной. Экстракционно-абсорбциометрические методы определения платины (IV) с применением в основном азот- и серусодержащих органических соединений имеют ряд недостатков, из которых следует отметить недостаточно высокую чувствительность и избирательность, а также небольшой диапазон определяемых содержаний платины (IV). Невысокая чувствительность наблюдается также и при использовании антипирина и его производных [1, 2]. Для методов с применением трифенилметановых и родаминовых красителей характерна достаточно высокая чувствительность, однако они не всегда обеспечивают необходимую воспроизводимость получаемых результатов [3-5].

Нами ранее для экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств платины (IV) в сернокислой среде из основных красителей тиазинового ряда были применены толуидиновый голубой [6], тетраметилтионин [7], триметилтионин (ТриМТН) [8] и тионин (ТН) [9].

Настоящее исследование посвящено изучению возможностей применения основного красителя тиазинового ряда диметилтионина (ДиМТН) для экстракционно-абсорбциометрического определения платины (IV) в сернокислой среде. Для этой цели он применяется впервые.

Строение молекулы диметилтионина [ДиМТН – азур 1] может быть представлено следующей формулой:

-N-диметилтионин



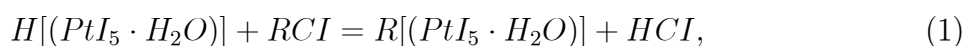
Известно, что из всех гексагалогеноплатинатов (IV) наиболее устойчив йодидный анионный комплекс платины  $[PtI_6]^{2-}$  [10]. Известно также, что комплексная кислота  $H_2[PtI_6]$  образует соли с органическими основными красителями. Естественно было предположить, что гексайодоплатинат (IV) будет взаимодействовать и с диметилтионином. Нами это было подтверждено экспериментально.

**Экспериментальная часть.** Стандартный раствор платины (IV) готовили растворением точной навески металлической платины (99.99%) в смеси (3:1) соляной и азотной кислот с последующей "денитрацией" полученного раствора при помощи разбавленной соляной кислоты. Разбавлением исходного раствора получали растворы платины (IV) необходимой концентрации. Реакционноспособный комплексный йодоплатинат (IV) образуется при добавлении раствора йодида калия. Раствор красителя – ДиМТН готовили растворением навески препарата квалификации чда в дистиллированной воде. Раствор йодида калия готовили из точной навески препарата квалификации хч. Использовались органические растворители квалификации чда и хч, дихлорэтан (ДХЭ) квалификации ч, которые дополнительной очистке не подвергались. 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 серной кислоты. Установлено, что анион пентайодоплатинат (IV) образует с ДиМТН соединение, экстрагирующееся различными органическими растворителями и их бинарными смесями. Наиболее эффективным экстрагентом, обеспечивающим максимальные значения ОП экстрактов ионного ассоциата (ИА) при минимальной оптической плотности "холостых" экстрактов, оказалась бинарная смесь ДХЭ с четыреххлористым углеродом ( $CCl_4$ ) в отношении 7:3. Соотношение объемов водной и органических фаз составляет 2:1 (10 и 5.0 мл соответственно). Сняты спектры светопоглощения экстрактов ИА и "холостых", а также водного раствора ДиМТН. Максимум светопоглощения наблюдается при одной и той же длине волны  $\lambda = 650$  нм. При установлении оптимальной кислотности водной фазы оказалось, что экстракцию ИА гексайодоплатината (IV) ДиМТН можно проводить в интервале от pH 4.0 до 3.0 N по серной кислоте. Было установлено, что максимальные и

постоянные значения ОП экстрактов ИА наблюдаются при pH 3.0 по H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, наибольшее количественное извлечение ИА в органическую фазу имеет место при [KI] = (1.1-2.0)мл 10<sup>-2</sup> моль/л и концентрации реагента красителя, обеспечиваемой добавлением (1.2-2.0) мл 0.05% раствора диметилтионина. Методом повторной экстракции показано, что для установления экстракционного равновесия достаточно однократной экстракции в течение 1-2 мин (R=91.0%).

ОП экстрактов ИА остается постоянной в течение более 3.0 ч. Диапазон определяемых концентраций платины (IV) составляет 2.5-32.35 мкг Pt/10 мл водной фазы. Кажущийся молярный коэффициент светопоглощения органических экстрактов платины (IV) с диметилтионом  $\bar{\epsilon}_{650} = 3.8 \cdot 10^4$  л мол<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>. C<sub>min</sub> = 0,012 мкг Pt/мл. Мольное соотношение компонентов в образующемся ионном ассоциате установлено методом прямой линии Асмуса. Кривые  $1/V_{R^n} = f(1/mA)$  функции прямолинейны только при n=1, что свидетельствует о том, что в указанных условиях пентайодоплатинат (IV) взаимодействует с катионом диметилтионом в мольном соотношении 1:1,  $[Pt I_5 \cdot H_2O]^- : [ДиМТН]^+ = 1:1$ .

Согласно литературным данным при низких значениях кислотностей водной фазы происходит аквазация с превращением аниона гексайодоплатината (IV) в анион пентайодоплатинат (IV) и образование ИА идет по уравнению



где RCI – молекула ДиМТН (азур 1). Следовательно, в установленных оптимальных условиях экстракции существует  $[(PtI_5 \cdot H_2O)]^-$  – форма, а мольное соотношение компонентов в образующемся ИА  $[(PtI_5 \cdot H_2O)]^- : [ДиМТН]^+ = 1:1$ .

Для определения стехиометрического соотношения реагирующих компонентов были использованы данные, полученные из кривой насыщения реагента – красителя ДиМТН (метод прямой линии Асмуса) [11].

В установленных оптимальных условиях было изучено влияние посторонних и сопутствующих элементов на избирательность экстракции ИА платины (IV) с ДиМТН (азур 1) конечном объеме водной фазы. При определении концентрации платины (IV) 12.44 мкг Pt/10 мл не мешают миллиграммовые количества цинка, магния, никеля, кобальта (II), марганца (II), кадмия и алюминия.

Математические статические результаты разработанного метода приведены в таблице.

$$n = 5, P = 0.95, t_a = 2.78, \lambda = 650 \text{ нм}$$

Содержание платины, мкг/10мл		$s = \sqrt{\frac{\sum(A_1 - \bar{A})^2 + \dots}{(n - 1)}}$	Коэффициент вариации $\omega = \frac{s}{\bar{A}} \cdot 100\%$	Доверительный интервал $\bar{A} \pm t_a \cdot S/\sqrt{n}$
введено $A$	найдено $\bar{A}$			
0.245	0.244	$0.9 \cdot 10^{-2}$	3.69	$0.244 \pm 0.0112$
0.25				
0.24				
0.24				
0.245				

На основании полученных результатов разработан экстракционно-фотометрический метод определения платины (IV) с применением ДиМТН.

Ереванский государственный университет

**Н. О. Геокчян**

**Экстракционно-фотометрическое определение микрограммовых количеств платины (IV) тиазиновым красителем диметилтионином**

Рассмотрены взаимодействие пентайодоплатината (IV) с органическим основным красителем тиазинового ряда — диметилтионином (азур 1) в сернокислой среде и влияние различных мешающих и сопутствующих элементов на экстракцию платины (IV). Определен состав образующегося ионного ассоциата. Разработан экстракционно-фотометрический метод определения платины (IV) диметилтионином в сернокислой среде.

**Ն. Օ. Գյոկջյան**

**Պլատին (IV)-ի միկրոգրամային քանակների էքստրակցիոն - ֆոտոմետրական որոշումը թիագինային շարքի ներկանյութ դիմեթիլթիոնինով**

Ներագրվել են պլատին (IV)-ի յոդիդային ացիդոկոմպլեքսի փոխազդեցությունը թիագինային շարքի օրգանական հիմնային ներկանյութ դիմեթիլթիոնինի հետ և պլատին (IV)-ի որոշման վրա խանգարիչ և ուղեկցող մի շարք փարրերի ազդեցությունը: Որոշվել է առաջացող իոնական ասոցիատի բաղադրությունը: Մշակվել է դիմեթիլթիոնինով պլատին (IV)-ի որոշման էքստրակցիոն - ֆոտոմետրական եղանակ ձմբաթթվային միջավայրում:

N. O. Geokchian

### Extraction-Photometric Determination of Microgramm Amounts of Platinum (IV) Using Dimethylthionine Tiazin Due

The interaction between platinum (IV) iodide asidocomplex and thiazine raw organic basic due dimethylthionine and the influence of a series interfering and accompanying elements on the determination of the platinum (IV) have been studied. The compound of the formed ionic associate is determined. An extraction-photometric method for determination of platinum (IV) by dimethylthionine has been elaborated.

### Литература

1. Пилипенко А.Т., Ольхович П.Ф. - Укр. хим. журнал. 1968. Т. 34. N1. С. 83-86.
2. Акимов В.К., Емельянова И.А., Бусев И.А. - ЖАХ. 1971. Т. 26. N2. С. 2416-2418.
3. Овсепян Е.Н, Микаелян Дж.А., Чан Ким Тьен - ЖАХ. 1983. Т. 38. N7. С. 1277-1278.
4. Овсепян Е.Н, Микаелян Дж.А., Чан Ким Тьен - Арм. хим. журнал. 1984. Т. 37. N2. С. 86-91.
5. Овсепян Е.Н, Микаелян Дж.А., Чан Ким Тьен - Межвуз. сб. научных трудов "Химия и химическая технология". Изд. ЕГУ. 1987. N4. С. 146-149.
6. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. - Ученые записки ЕГУ. 2002. N2. С. 72-76.
7. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. - Ученые записки ЕГУ. 2003. N1. С. 75-79.
8. Геокчян Н.О., Микаелян Дж.А., Егиазарян А.А., Хачатрян А.Г. - Хим. журнал Армении. 2004. Т. 57. N4. С. 57-62.
9. Геокчян Н.О., Гегчян М.Ж., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. Ученые записки ЕГУ. 2006. N3. С. 146-148.
10. Рос. А., Vaigelga М. - I. Chem. Soc. 1960. P. 3431-3433.
11. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л. Химия. 1976. 219 с.