

УДК 543.63:546.5:669.21

2-(4'-ДИМЕТИЛАМІНОСТИРИЛ)-1,3,3-ТРИМЕТИЛ-3Н-ІНДОЛІО ХЛОРИД – ЕФЕКТИВНИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ АУРУМУ

¹Базель Я.Р., ¹Грибов О.В., ¹Кравчук Р.Б., ²Сербін Р.

¹ – Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, м. Ужгород

² – Університет Павла Йозефа Шафарика, вул. Мойзесова, 11, м. Кошице, Словачія

На сьогоднішній день визначення мікрокількостей ауруму залишається складною задачею аналітичної хімії. Більшість загальновідомих методів визначення ауруму передбачають процедуру попереднього концентрування чи розділення через їх недостатню високу чутливість чи селективність [1-3]. Це суттєво погіршує метрологічні характеристики таких методів. Сучасні методи аналізу (атомно-абсорбційна, емісійна, рентгенофлуоресцентна спектроскопія) дозволяють селективно визначати аурум в різних зразках і володіють достатньо високою чутливістю, але потребують складної пробопідготовки, стандартів та дорогої апаратури. Хімічні методи вимагають великих затрат ресурсів та часу, а найголовніше - не забезпечують необхідної в сучасних умовах правильності результатів. У випадку аналізу золотовмісних зразків ця проблема стає ключовою.

До числа найбільш селективних та чутливих методів визначення мікрокількостей ауруму відносяться методи екстракційної спектрофотометрії з використанням основних барвників [1-4]. Суттєвою перевагою останніх є раціональний баланс хіміко-аналітичних характеристик методик (висока чутливість, селективність, відтворюваність) з простотою, поширеністю та доступністю обладнання, необхідного для вимірювання та інтерпретації аналітичного сигналу.

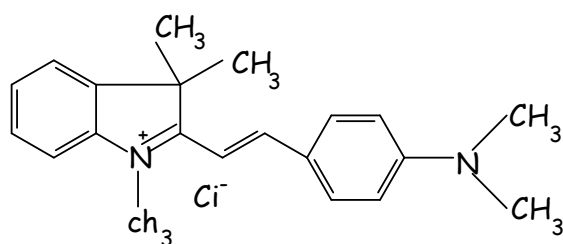
Найчастіше для екстракційно-фотометричного визначення мікрокількостей ауруму рекомендується [1-4] використовувати трифенілметанові (брильянтовий зелений, малахітовий зелений, метиловий фіалковий, кристалічний фіалковий, вікторія блакитний, фуксин) та родамінові (родамін С, родамін В, піронін Ж) барвники. Проте в сучасних умовах вони вже не здатні забезпечити потрібних хіміко-аналітичних параметрів. Так, трифенілметанові барвники протонуються вже в слабкокислих середовищах [5,6], тому інтервал оптимального рН при екстракції ауруму дуже вузький. Відомо також, що екстракція елементів трифенілметановими барвниками суттєво залежить від часу їх перебування у водній фазі. Барвники протонуються вже в слабкокислих середовищах, переходячи в нереакційноздатну двозарядну форму RH^{2+} . В межах рН 5-14 домінує безбарвна "карбінольна" форма трифенілметанових барвників типу ROH , а у випадку родамінових барвників – безбарвний аніон з відкритою лактонною формою [5-8]. Серйозним недоліком таких барвників є також їх полімеризація у водній та органічній фазах [9-14]. Барвники інших класів – акридинові, тіазинові, оксазинові поступаються трифенілметановим та родаміновим за чутливістю визначення [15-20]. Спектрофотометричні характеристики відомих екстракційно-фотометричних

методів визначення ауруму приводимо в таблиці 1.

В останній час появився ряд публікацій, які свідчать про ефективність використання для екстракційно-спектрофотометричного визначення багатьох металів барвників поліметинового ряду. Важливою перевагою їх окрім високої інтенсивності забарвлення, стійкості до протолізу та дії світла є те, що деякі представники цього класу барвників є реагентами менш загальної дії, ніж трифенілметанові та родамінові барвники, внаслідок чого досягається вища селективність визначення [21-23].

Метою даної роботи є вивчення взаємодії та екстракції ауруму (III) з основним барвником поліметинового ряду 2-(4'-диметиламіностирил)-1,3,3-триметил-3Н-індолю хлоридом (ДАТІ) та розробка нової ефективної методики екстракційно-спектрофотометричного визначення ауруму.

Стандартний розчин ауруму (0,1 моль/л) готували з фіксаналу $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кваліфікації „х.ч.” розчиненням точної наважки у 1М розчині HCl . Розчини ауруму меншої концентрації готували розведенням вихідного бідистилатом в день експерименту. При дослідженнях використовували 10^{-3} М розчин барвника ДАТІ, який готували розчиненням точної наважки попередньо очищеного перекристалізацією з метанолу препарату у воді. Для кращої розчинності наважку барвника змочували декількома краплями етанолу. Чистоту барвника оцінювали хроматографічно в тонкому шарі на пластинках “Silufol UV-254”, використовуючи як рухоми фазу суміш бутанол:оцтова кислота:вода (4:1:5). Ідентифікацію барвника проводили методами електронної, ІЧ- та ПМР-спектроскопії. Графічна формула барвника наступна:



Протолітичні та спектрофотометричні характеристики барвника описані в [22].

Показано, що в залежності від кислотності середовища ДАТІ може знаходитись в розчині в 3 формах: однозарядній R^+ ($\epsilon_{537}=6,6 \cdot 10^4$), двозарядній RH^{2+} ($\epsilon_{382}=2,6 \cdot 10^4$) та гідролізованій ROH ($\epsilon_{290}=1,9 \cdot 10^4$). Відповідні значення констант протолізу (pK) рівні 1,43 та 12,20.

Кислотність середовища регулювали за допомогою сульфатної кислоти, гідрооксидів натрію чи калію та ацетатно-аміачними буферними розчинами і контролювали за допомогою йоніміра И-150 зі скляним електродом ЭС-10603/7; як електрод порівняння використовували хлорсрібний електрод ЕВЛ-1М3. Оптичну густину реєстрували фотоколориметром КФК-2МП, а електронні спектри поглинання – спектрофотометрами СФ-10 та СФ-46. Розчином порівняння служила дистильована вода. ПМР-спектри знімали на спектрометрі WP-100 фірми Брукер (внутрішній стандарт –ТМС), табл.2. Квантовохімічні розрахунки виконували напівемпіричним методом MNDO (програми АМ1 та РМ3). Для швидкого розділення фаз після екстракції використовували центрифугу ЦЛК-1.

Для виявлення оптимальних умов утворення та екстракції ІА Ауруму з ДАТІ вивчено вплив кислотності середовища, концентрації барвника, природи органічного розчинника, часу екстракції та ін.

Для утворення та можливої екстракції ІА необхідно створити у водній фазі умови домінування складових ІА: аніону кислоти (AuCl_4^-) та катіону барвника (R^+). Оптимальна кислотність утворення та екстракції ІА знаходиться в межах рН 1,5-5,0. В більш кислих середовищах окрім процесу протонування барвника, що призводить до утворення неіонізованої двозарядної форми RH^{2+} , можлива конкуренція йону гідрогену за місце в ІА [24]. При рН>5 проявляється гідроліз Ауруму і утворення змішаних гідроксидно-хлоридних комплексів Ауруму $[\text{Au}(\text{OH})_m\text{Cl}_n]^{3-(m+n)}$, що не вилучаються основними барвниками [25].

При знайдених оптимальних значеннях кислотності середовища вивчали вплив концентрації барвника на утворення та вилучення ІА. Для досягнення максимуму екстракції ІА необхідно створити у водній фазі концентрацію барвника ДАТІ $(0,8-1,6) \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Вивчено також вплив природи органічного розчинника на утворення та вилучення ІА. Як екстрагенти були випробовані аліфатичні та ароматичні вуглеводні, їх галоген- та нітрозаміщені, естери, кетони, спирти, а також деякі суміші розчинників. Кращі результати отримано при використанні естерів ацетатної кислоти, а також ароматичних вуглеводнів. Дані екстрагенти кількісно вилучають ІА Ауруму (ступінь екстракції становить 89-98 %). При цьому розчини барвника без Ауруму (холоста проба) практично не екстрагуються.

Екстракційна рівновага досягається вже за 20 секунд, а забарвлені екстракти стійкі протягом 24 годин. Методом ізомольної серії встановлено, що співвідношення компонентів в утворених ІА $\text{AuCl}_4^-:\text{R}^+ = 1:1$ (де R^+ – однозарядний катіон барвника). Квантово-хімічні розрахунки розподілу заряду в катіоні барвника показують, що максимальний позитивний заряд зосереджено на 2-С атомі індолісової групи, рис.1. Тому можна вважати, що саме через цей атом відбувається утворення зв'язку катіону барвника з тетрахлораурат-іоном в ІА.

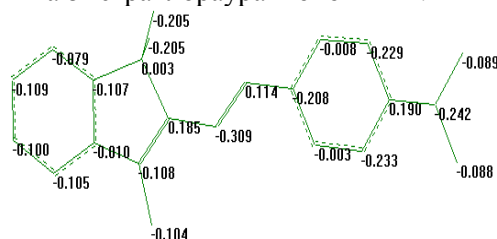


Рис.1. Квантовохімічний розподіл заряду в катіоні ДАТІ

В оптимальних умовах комплексоутворення та екстракції знято спектри світлопоглинання ІА та розраховано їх основні спектрофотометричні характеристики (табл.3). Як видно з рис. 2, спектр світлопоглинання екстрактів ІА Ауруму практично ідентичний спектру поглинання барвника при домінуванні в розчині його однозарядної форми R^+ . Це свідчить про утворення типового ІА, склад якого в загальному вигляді можна подати як $[\text{AuCl}_4^-] \cdot (\text{R}^+)$. Незначні відхилення максимумів поглинання на спектрах можна пояснити ефектом сольватохромії. Умовний молярний коефіцієнт поглинання при вилученні ІА різними екстрагентами досягає значень $(6,1-9,2) \cdot 10^4$. За чутливістю ДАТІ не

поступається кращим з відомих реагентів для спектрофотометричного визначення Ауруму.

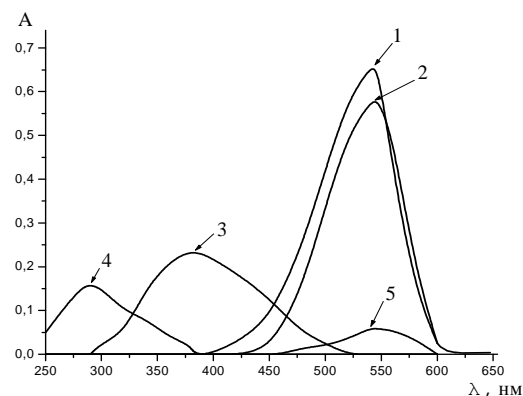


Рис.2. Спектри світлопоглинання водних розчинів барвника ДАТІ (1,3,4) при різній кислотності, бутилацетатних екстрактів барвника (5) та ІА ауруму з ДАТІ (2) $1 \cdot 10^{-5}$ М ДАТІ (1,3,4); $0,8 \cdot 10^{-4}$ М ДАТІ (2,5); рН 7 (1); 1 (3); 13 (4); 2 (2,5). $1 \cdot 10^{-5}$ М AuCl_4^- (2)

Особлива увага приділялась дослідженню селективності процесу комплексоутворення та екстракції Ауруму з ДАТІ. Оцінювали значення фактору селективності, тобто відношення маси стороннього йону до маси Ауруму, при якому похибка вимірювання аналітичного сигналу не перевищує ± 5 %. Виявилось, що визначення Ауруму можна проводити в присутності великих надлишків лужних та лужноземельних елементів. Особливо цінною є можливість проводити визначення Ауруму в присутності елементів, що супроводжують його в реальних зразках руд: Бісмуту, Кадмію (100-кратний надлишок), Плюмбуму, Цинку, Купруму (500), Нікелю, Кобальту (1000), Аргентуму (20). Не заважають визначенню також 100-кратні надлишки платинових металів (Платина, Родій, Рутеній). Сильно заважають лише йони Hg^{2+} . Високу селективність реакції можна пояснити особливістю будови барвника. На відміну від більшості широкоживаних основних барвників, ДАТІ відрізняється значно вищою асиметричністю молекули (катіону в розчині). Тому проявляється не вирівнювання а, навпаки, більш чітке чергування зв'язків, тобто одні з них наближуються до одинарних, а інші – до подвійних. Внаслідок цього позитивні заряди реагенту зміщені до більш електронодонорного ядра (рис. 1).

Таблиця 1
Спектрофотометричні методи визначення Ауруму за допомогою основних барвників

Реагент	Екстрагент	$\lambda_{\text{эф. нм}}$	$\epsilon \cdot 10^4$	Література
Брильянтовий зелений	Толуен	645	8,4	1
Малахітовий зелений	диетиловий етер	630	7,5	1
Фуксин основний	бутилацетат	550	8,0	1
Кристалічний фіолетовий	толуен	605	6,2	1
Вікторія блакитний	бензен+ацетон (3:2)	627	2,5	26
Родамін С	бензен	568	7,5	1
Піронін Ж	бензен	535	8,5	27
Аурамін	бензен+цикло-гексанон (4:1)	448	5,2	27
Метиленовий блакитний	хлороформ	665	7,9	27
Хромпіразол 1	толуен	580	6,1	28
Нільський блакитний	дихлоетан+три-хлоретилен (1:1)	645	7,2	29
Феносафранін	ізоамілацетат	527	5,2	30
2-(4'-диметиламіностирил)-1,3,3-триметил-3Н-індолю хлорид (ДАТІ)	бутилацетат	546	9,2	дана робота

Таблиця 2

Спектри ПМР барвника ДАТІ

Барвник	Розчинник	Хімічні зсуви сигналів в спектрах (δ), м.д., І, Гц
ББЧ	DMCO-D6	1,75 с (6H, 2CH ₃); 3,17 с (6H, 2CH ₃); 3,98 с (3H, NCH ₃); 6,89, 8,09 2d (4H, C ₆ H ₄ NMe ₂ , 9,0); 7,28 г (1H, CH=, 16,2); 7,45 – 7,58 м (2H, C ₆ H ₄); 7,71, 7.78 2d (2H, C ₆ H ₄ , 7,2); 8,31 г (1H, CH=, 15,9)
	CF ₃ COOD	1,92 с (6H, 2CH ₃); 3,54 с (6H, 2CH ₃); 4,29 с (3H, NCH ₃); 7,64 – 7,82 м (5H, CH=, C ₆ H ₄); 7,93, 8,18 2м (4H, C ₆ H ₄ NMe ₂ , 9,0); 8,37 d (1H, CH=, 18,0)

Таблиця 3

Хіміко-аналітичні характеристики екстрактів ІА Ауруму з ДАТІ.

Екстрагент	$\lambda_{\text{эф. нм}}$	$\epsilon \cdot 10^4$	$A_{\text{к}}/A_{\text{х}}$	R, %
бензен	561	6,1	17	92
толуен	562	6,8	23	89
о-ксилен	562	5,7	26	-
бутилацетат	546	9,2	19	98
ізобутилацетат	546	7,9	15	93
пропілацетат	547	7,3	14	-

Отримані дані дозволили розробити нову високочутливу та селективну методику екстракційно-фотометричного визначення Ауруму.

Методика визначення

Досліджуваний розчин (аналіт), що містить 0,5-11,5 мкг Ауруму, вносять в градуйовані пробірки з притертими пробками, додають 0,4 мл 10^{-3} моль/л

розчину ДАТІ, 1 мл аміачно-ацетатного буферного розчину з рН 3 і доводять об'єм дистильованою водою до 5 мл. Вміст пробірок перемішують, а тоді додають 5 мл бутилацетату й екстрагують протягом 30 с. Після розділення фаз екстракт відділяють, центрифугують і вимірюють оптичну густину на спектрофотометрі СФ-46 при 546 нм чи фотокolorиметрі КФК-

2МП при $\lambda_{\text{эф.}}=540$ нм в кюветі з $l=0,5$ см відносно дистильованої води. Вміст Ауруму визначають за калібрувальним графіком, побудованим аналогічно. Закон Бера справджується в інтервалі зміни концентрації Ауруму 0,05 – 2,35 мкг/мл.

Методика апробована на породах, рудах та стандартних зразках поліметалічних руд Мужівського комбінату Закарпатської області.

Методика аналізу.

Наважку руди масою 10 г розчиняли в 100 мл суміші концентрованих HNO_3 + HCl (1:3) та випарювали майже досуха. До охолодженого залишку додавали 20 мл 0,5 М розчину HCl , осад AgCl промивали декантацією водою 5 разів, збираючи маточний розчин та промивні води в мірну колбу ємністю 50 мл.

Відбирали аликвоту зразку і далі визначення проводили як описано вище. Кількість ауруму визначали методом стандартних добавок. За результатами аналізу у стандартному зразку руди (проба №358007), що містила окрім 22,6 г/т ауруму також 19,4 г/т Ag , 0,53% Pb , 0,24% Zn , 0,20% Cu знайдено $23,1 \pm 1,2$ г/т ауруму ($n=5$; $P=0,95$; $S_r=0,051$).

Література

1. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота.-М.: Наука, 1973.-150 с.
2. Марченко З. Фотометрическое определение элементов.- М.: Мир, 1971.- 639 с.
3. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Т. Новые органические реагенты в анализе благородных металлов.- М.: Metallurgia, 1982.- 72 с.
4. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометальные комплексы в аналитической химии. – М.: Химия, 1983.- 224 с.
5. Гинзбург О.Ф., Завлин П.М. Превращения трифенилметановых красителей в кислых средах. 1. Определение констант основности аминогрупп в катионах красителей //Журн.общей химии. - 1960. - Т.30, N5.- С.1479-1485.
6. Ломоносов С.А., Щуколюкова Н.И., Крупкина Л.Д. Индикация рН основными трифенилметановыми красителями //Журн. аналит.химии. - 1974.-Т.29, №7.-С.1268-1270.
7. Зоров Б.Н., Головина А.П., Алимарин И.П., Хваткова З.М. Протонизация симметричных и несимметричных родаминовых красителей в кислых средах //Журн. аналит. химии. -1971. -Т.26, №8.- С.1466-1470.
8. Полуэктов Н.С., Мешкова С.Б., Бельтюкова С.В. Равновесие между формами красителей родамина С, кристаллического фиолетового и бриллиантового зеленого //Укр.хим.журн. - 1974. - Т.40, N12. - С.1305-1308.
9. Полуэктов Н.С., Дробязко В.Н., Мешкова С.Б. Изучение равновесий между бесцветной и окрашенной формами родамина С в органических растворителях //Журн.аналит.химии. - 1973. - Т.28, N7. - С.1408-1411.
10. Левшин Л.В., Бочаров В.Г. Исследование концентрационных эффектов в растворах некоторых органических соединений//Оптика и спектроскопия. - 1961. Т.10. N5. С.627-633.
11. Игнатова Л.А., Левшин Л.В., Осыпова Т.Д., Полухин Ю.М. Исследование ассоциации молекул родамина 6G по электронным и колебательным спектрам поглощения //Оптика и спектроскопия. -1962. -Т.11, N3. -С.396-402.
12. Полуэктов Н.С., Бельтюкова С.В., Мешкова С.Б. Константы димеризации некоторых основных красителей, используемых в экстракционно-фотометрических методах анализ//Журн. аналит.химии. -1971. -Т.26, N6. -С.1042-1047.
13. Арван Х.Л., Зайцева Н.С. Спектральное исследование влияния растворителя на агрегацию органических красителей //Оптика и спектроскопия. -1961. -Т.10, N2. -С.272-276.
14. Sinha S.K., Katiyar S.S. Kinetics studies on the reaction of triphenylmethane dyes in acid and alkaline media // Z. Phys. Chem. -1971. - V.76, N5. -P.280-286.
15. Xinmin L., Changsong L. Extraction-spectrophotometric determination of trace gold use of phenosafranine in analytical chemistry //Fenxi Huaxue. -1983.-V.11, N1.- P.30-34.
16. Kotoucek M., Vepřkova M. Employment of Nile Blue A for the extraction-photometric determination of gold //Acta Univ. Palack. Olomuc.-1983.-V.76, N22.- P.89-96.

17. Тараян В.М., Микаелян Д.А. Использование некоторых оксазиновых красителей для экстракционно-фотометрического определения золота // Арм. Хим. журн. -1969. -Т.22, №2.-С.308-
18. Рахматуллаев К., Тиясов А.Ш. Экстракционно-фотометрическое определение золота метиленовым голубым // Узб. Хим. журн. -1989. №3. С.5-7.
19. Marzenko Z., Jankovski K. Sensitive flotation-spectrophotometric determination of gold based on the gold (I) – iodide – methylene blue system // Talanta. -1985. -V.32, N4.- P.291-294.
20. Нестеренко П.Н., Иванов В.М., Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В. Экстракционно-фотометрическое определение золота метиленовым голубым с предварительным концентрированием на химически модифицированном кремнеземе // Журн. аналит. химии. – 1984.-Т.39, № 3 .- С.456-461.
21. Hamer F. The cyanine Dyes and Related Compounds.- New-York, London, 1964. 790 p.
22. Базель Я.Р., Кормош Ж.А., Толмачев А.А. Состояние в водных растворах и химико-аналитические свойства полиметиновых красителей – стиролов и карбоцианинов// Журн. аналит.химии.- 2002.-Т.57,№2 .- С.144-150.
23. R. Shkumbatiuk, Ya.R.Bazel, V.Andruch, M.Torok. Investigation of 2-[(E)-2-(4-diethylaminophenyl)-1-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium as a New Highly Sensitive Reagent for the Spectrophotometric Determination of Nitrophenols // Anal. Bioanal Chem. -2005. –V.382, №6. –P.1431-1437.
24. Kormosh Z., Bazel Y., Tolmachov A. The state and chemico-analytical properties of certain polymethine dyes in aqueous solutions // Acta Chim. Slov. – 2002, N49 .- p.795-804.
25. Задорожная Е.М., Набиванец Б.И., Маслей Н.Н. Экстракция ассоциатов хлоаурата с основными органическими красителями смесями органических растворителей // Журн. аналит. химии.- 1974. -Т.29, №11.- С.2042-2047.
26. Пилипенко А.Т. Экстракционно-фотометрическое определение золота с использованием редокс-реакций // Журн. аналит.химии. –1975.- Т.30, №3.- С.427-431.
27. Набиванец Б.И., Задорожная Е.М., Маслей Н.Н. Сравнительная характеристика чувствительности экстракционно-фотометрических методов определения золота с использованием основных красителей // Журн. аналит. химии.- 1973. - Т.28, №10.- С.1901-1907.
28. Иванов В.М., Бусев А.И., Горбунова Н.Н. Экстракционно-фотометрическое определение золота в сплавах с хромпиразолом // Журн. аналит. химии.- 1970. -Т.25, №3.- С.461-465.
29. Тараян В.М., Микаелян Д.А. Использование некоторых оксазиновых красителей для экстракционно-спектрофотометрического определения золота // Арм. Хим. журн. –1969.- Т.22, №2.- С.208-212.
30. Xinmin L., Chongsong L. Extraction-spectrophotometric determination of trace gold use of fenosafranin in analytical chemistry // Fenxi Huaxua. –1983. -V.11, N1.- P.30-34.

2-(4-DIMETHYLAMINOSTYRYL)-1,3,3-TRIMETHYL-3H-INDOLIUM CHLORIDE AS A EFFECTIVE REAGENT FOR THE EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF GOLD

Bazel Ya.R, Gribov O.V., Kravchuk R.B., Serbin R.

The complex formation and extraction of gold with basic dye 2-(4-dimethylaminostyryl)-1,3,3-trimethyl-3H-indolium chloride have been studied. The main chemical-analytical characteristics of ion pair have been determined. The new method extraction-photometric determination of gold with 2-(4-dimethylaminostyryl)-1,3,3-trimethyl-3H-indolium chloride is proposed.