

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №4, 1999 Химический журнал Армении

УДК 542.61+535.2+546.94 + 547.632

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ОСМИЯ(IV)
ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМ КРАСИТЕЛЕМ –
МЕТИЛОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 25 II 1999

Изучено взаимодействие хлоридного анионного комплекса осмия(IV) с основным красителем трифенилметанового ряда – метиловым зеленым. Образующийся ионный ассоциат экстрагируется этилацетатом. Установлены оптимальные для образования ионного ассоциата гексахлороосмиата(IV) метилового зеленого и его экстракции в органическую фазу условия: кислотность водной фазы, концентрация красителя, избирательность экстракции, диапазон определяемых содержаний осмия(IV). Определен состав образующегося ионного ассоциата. Разработана методика экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств осмия, которая апробирована на катализаторах, содержащих осмий.

Табл. 2, библиографических ссылок 10.

Известно, что органические основания, в частности, содержащие одну или несколько аминогрупп, – органические основные красители, могут образовывать в водных растворах ониевые катионы ВН^+ , способные связываться с различными неорганическими простыми и комплексными анионами с образованием солеобразных соединений, растворимых в органических растворителях.

В литературе известны работы по определению осмия органическими реагентами: дифенилкарбазидом [1], N-бензоил-(сульфонил)-гидразином [2], 2-пиридилазорезорцином [3], цистеином [4]. Определение этими реагентами проводят либо в прямом спектрофотометрическом, либо в экстракционно-спектрофотометрическом вариантах. В отличие от других неорганических анионных ацидокомплексов экстракция галогенидных комплексов осмия(IV) в виде ионных

ассоциатов с катионами органических основных красителей изучена мало.

Наиболее чувствительные методы определения микроколичеств осмия(IV) основаны на использовании органических основных красителей, в основном, трифенилметановых: кристаллического фиолетового [5], малахитового зеленого [6], бриллиантового зеленого [7], а также тиазинового красителя — метиленового синего [8].

С целью повышения чувствительности определение осмия в этих работах проводилось в присутствии хлорида олова(II), однако следует заметить, что при этом существенно ухудшается воспроизводимость результатов определения. Описано также спектрофотометрическое определение осмия, основанное на образовании окрашенного ионного ассоциата роданидного анионного комплекса осмия(IV) с катионом родамина 6Ж. Осмий определяется на фоне ацетатного буфера с рН 3,0 в 5% растворе роданида калия [9].

Разработана также методика флотационно-спектрофотометрического определения микроколичеств осмия в виде ионного ассоциата, образованного анионным комплексом $[\text{OsCl}_4]^{2-}$ с хлоридом олова(II) и катионом родамина С; в качестве флотирующего агента используют толуол [10].

Настоящее исследование посвящено разработке экстракционно-абсорбциометрического метода определения микроколичеств осмия основным красителем трифенилметанового ряда — метиловым зеленым, который для этой цели применяется впервые.

Методика эксперимента

Стандартный раствор осмий(IV)хлористоводородной кислоты $\text{H}_2[\text{OsCl}_6]$ готовили растворением точной навески оксида осмия(VIII) из стандартной ампулы с содержанием тетраоксида осмия 74%. Оксид осмия(VIII) растворяли в 5,0 моль/л растворе хлористоводородной кислоты, прибавляя по каплям 65% раствор гидразингидрата и нагревая до полного растворения оксида осмия(VIII).

Рабочий раствор осмия(IV) $\text{H}_2[\text{OsCl}_6]$ готовили разбавлением исходного стандартного раствора соляной кислотой с рН 2,0. Водный раствор метилового зеленого готовили растворением точной навески препарата красителя квалификации "для микроскопии" фирмы "Reanal" (Венгрия) (Colour Index No.42590) в теплой (50-60°C) дистиллированной воде.

Использованные органические растворители квалификации "ч.д.а." и "х.ч." (дихлорэтан квалификации "ч.") дополнительной очистке не подвергали.

Равновесные значения рН водной фазы контролировали при помощи рН-метра "рН-121" со стеклянным электродом, оптическую плотность водных растворов и органических экстрактов измеряли на спектрофотометре "СФ-16". Кислотность водной фазы регулировали добавлением соответствующих количеств соляной кислоты необходимой концентрации.

Результаты и их обсуждение

В качестве экстрагентов были испробованы представители различных классов органических растворителей: алканы, бензол и его гомологи, хлорзамещенные углеводороды, алкилацетаты, алифатические спирты, а также их бинарные смеси. Наилучшим экстрагентом для извлечения ионного ассоциата гексахлороосмия(IV) метилового зеленого оказался этилацетат, обеспечивающий максимальный полезный аналитический сигнал при минимальных фоновых значениях. Объемное соотношение водной и органической фаз 1:1 (по 10 мл каждой).

Были сняты спектры поглощения этилацетатных экстрактов образующегося ионного ассоциата, водных растворов красителя и "холостых" экстрактов. Во всех случаях максимум поглощения наблюдается при одной и той же длине волны $\lambda = 630 \text{ нм}$.

При установлении оптимальной кислотности водной фазы оказалось, что экстракцию ионного ассоциата гексахлороосмия(IV) метилового зеленого можно проводить в интервале кислотности от рН 4,0 и до 0,5 моль/л по соляной кислоте, а максимальное извлечение ионного ассоциата наблюдается при рН 3,0-3,5. Количественное извлечение тройного комплексного соединения осмия(IV) в органическую фазу имеет место в интервале концентраций реагента-красителя, обеспечиваемом добавлением (1,0-2,0) мл 0,05% раствора метилового зеленого.

Методом повторных экстракций было установлено, что для практически полной экстракции образующегося ионного ассоциата достаточно однократного экстрагирования в течение 2 мин, степень извлечения $R = 89,5\%$. Ионный ассоциат устойчив в течение 4 ч. В найденных оптимальных для образования ионного ассоциата и его экстракции условиях при эффективной длине волны подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается в интервале содержаний 2,6-27,8 мкг осмия(IV) в 10 мл водной фазы. Из данных градуировочного графика было рассчитано значение кажущегося молярного коэффициента поглощения, $\epsilon(630) = 4,6 \cdot 10^4$.

Молярное соотношение компонентов в образующемся ионном ассоциате установлено методом прямой линии Асмуса. Кривые

$1/V_R^n = f(1/m_A)$ прямолинейны только при $n=1$, что свидетельствует о том, что в указанных условиях гексахлороосмиат(IV) взаимодействует с катионом метилового зеленого в мольном соотношении 1:1.

Изучено влияние ряда посторонних ионов на экстракцию ионного ассоциата гексахлороосмиата(IV) метилового зеленого. Данные приведены в табл.1.

Таблица 1

Допустимые количества ионов при экстракционно-абсорбциометрическом определении 5,1мкг/мл осмия метиловым зеленым (условия оптимальные, см. выше по тексту)

Сопутствующий ион	$K = C_{\text{ион}}/C_{\text{Os}}$
Zn ²⁺	1108
Mn ²⁺	923
Mg ²⁺	556
Ni ²⁺	37
Al ³⁺	46
Co ²⁺	37

Определению осмия мешают золото(III), палладий(II), платина(IV)

На основании полученных результатов разработан экстракционно-абсорбциометрический метод определения осмия, который апробирован на различных образцах катализаторов, содержащих осмий, нанесенный на поверхность оксида алюминия.

Результаты определения осмия в катализаторе приведены в табл.2.

Таблица 2

Определение осмия в катализаторе:
 $m = 0,5 \text{ г}; n = 5; \alpha = 0,95; t_{\alpha} = 2,78$

Взято осмия(IV), мкг/мл, A	Найдено осмия(IV), мкг/мл, \bar{A}	$S = \sqrt{\Sigma(A_i - \bar{A})^2 / (n - 1)}$	Коэффициент вариации $\omega = 100\% S/\bar{A}$	Доверительный интервал $\bar{A} \pm t_{\alpha} S / \sqrt{n}$
0,60	0,592	0,02258	3,8	0,592±0,028
0,62				
0,56				
0,58				
0,60				

Преимущество разработанного метода в том, что он характеризуется достаточно высокой чувствительностью ($\epsilon = 46000$), более вы-

сокой, чем при использовании тиазинового красителя метиленового голубого. При сравнении с другими известными в литературе методами определения микроколичеств осмия [5-10] можно отметить его большую экспрессность. В упомянутых работах для повышения чувствительности добавляется хлорид олова(II) и иногда поливиниловый спирт. Действительно, это обеспечивает более высокую чувствительность, однако при этом увеличивается длительность выполнения аналитических процедур и ухудшается воспроизводимость получаемых результатов. Кроме того, в разработанной нами методике устойчивость окраски органических экстрактов ионных ассоциатов во времени также больше.

Таким образом, при необходимости высокоточного, чувствительного и надежного определения микроколичеств осмия нами рекомендуется проведение экстракционно-абсорбциометрического анализа с использованием метилового зеленого.

ՕՍՄԻՈՒՄԻ(IV) ՄԵԿՐՈՔՈՒՄԱՆ ԿՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՔՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ԵՌՖԵՆԻԼՄԵԹՐԱՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ՝ ՄԵԹԻԼ ԿԱՆԱԶՈՎ

Ն. Օ. ԳՅՈՎԿՅԱՆ, Ա. Ա. ԵՂԻԱԶԱՐՅԱՆ, Ջ. Ա. ՄԷՔԱՅԵԼՅԱՆ և Ն. Գ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է օսմիումի քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխադրեցումը եռֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութ հանդիսացող մեթիլ կանաչի հետ: Գոյացող իոնական ասոցիատը առավել արդյունավետ լուծահանվում է էթիլացետատով: Հաստատվել են մեթիլ կանաչի հեքսաքլորոսմիատի(IV) դոյացման և լուծահանման համար օպտիմալ պայմանները՝ շրային ֆազի օպտիմալ թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, լուծահանման ընտրողականությունը, օսմիումի որոշվող կոնցենտրացիաների տիրույթը: Հաստատվել է դոյացող իոնական ասոցիատի բաղադրությունը:

Մշակվել է օսմիումի միկրոքանակների որոշման էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ եղանակ, որը փորձարկվել է օսմիում պարունակող կատալիզատորների նմուշների վրա:

EXTRACTION-ABSORBTIOMETRIC DETERMINATION OF OSMIUM(IV) MICROQUANTITIES USING METHYL GREEN TRIPHENYLMETHANIC DYE

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

Organic bases, particularly basic organic dyes, which contains one or more amino-groups can form in water solutions onium cations BH^+ , capable of bonding with various simple and complex inorganic anions. As a result salt-like compounds soluble in organic solvents are formed.

In distinction from other inorganic anionic acidocomplexes the extraction of osmium(IV) halogenide complexes as ionic associates with cations of basic organic dyes was not studied in detail.

The interaction of hexachloroosmium(IV) with Methyl Green triphenylmethane basic dye has been studied. Numerous organic solvents have been tested as solvents for extraction of Methyl Green hexachloroosmium(IV): alkanes, benzene and its homologues, chlor-substituted hydrocarbons, alkylacetates, aliphatic alcohols and their binary mixtures. The forming ionic associate can be most efficiently extracted by ethylacetate in volume equal to volume of aqueous phase. Optimal conditions for formation and extraction of Methyl Green hexachloroosmium(IV) have been estimated: the acidity of aqueous phase pH 3,0-3,5; optimal concentration of dye-reagent, that ensures maximal and constant absorbance corresponds to (1,0-2,0) ml of 0,05% solution of Methyl Green; the range of concentration of osmium(IV) determined is 2,6-27,8 mg in 10 ml of aqueous phase. Ionic associates are stable during four hours.

The selectivity of extraction of hexachloroosmium(IV) by Methyl Green has been studied and it was estimated that large amounts of different metal-cations do not interfere on osmium(IV) extraction and determination. The molar ratio of interacting components in forming ionic associate has been estimated using Asmus method of straight line. A method for extraction-absorbimetric determination of osmium in osmium-containing catalysts has been elaborated and tested on samples of catalysts for organic syntheses.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Толубеев В.И., Куликова Л.Д., Филатова Г.А. //ЖАХ, 1975, т.30, №1, с.193.
- [2] Воробьева И.Е., Павлов П.Т., Живописцев В.П. //ЖАХ, 1991, т.46, №6, с.144.
- [3] Dadfarnia Shayessteh. *Shamsipur Mojtaba* //Bull.Chem.Soc.Japan, 1991, v.64, p.3063.
- [4] Singh A.K., Roy B., Singh R.P. //J. Indian Chem. Soc., 1991, v.57, №6, p.367.
- [5] Balcerzak M. //Anal. Chim. Acta, 1991, v.242, p.185.
- [6] Li Zhenya, Zhao Minzheng // Anal.Chem., 1989, v.17, №2, p.118.
- [7] Balcerzak M., Marczenko Z. //Microchem. J., 1984, v.30, №3, p.397.
- [8] Marczenko Z., Uscinska J. //Anal. Chim. Acta, 1981, v.123, p.271.
- [9] Jaya J., Ramakrishna T.V. //Talanta, 1982, v.29, №7, p.619.
- [10] Balcerzak M., Kowalczyk A. //Chem.Anal. (Poland), 1988, v.33, №4, p.519.