

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

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

Ереванский государственный университет

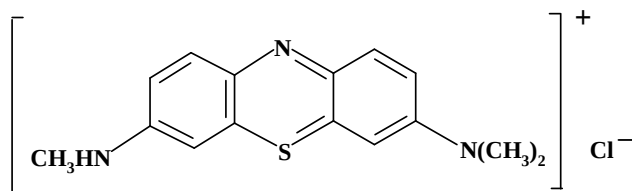
Поступило 25 V 2001

Изучено взаимодействие хлоридного анионного комплекса осмия(IV) с органическим основным красителем тиазинового ряда триметилтионином. Образующийся ионный ассоциат экстрагируется бинарной смесью дихлорэтан-четырёххлористый углерод (4:1). Установлены оптимальные для образования ионного ассоциата гексахлоросмиата(IV) триметилтионина и его экстракции в органическую фазу условия: кислотность водной фазы, концентрация реагента-красителя, диапазон определяемых содержаний осмия(IV). Изучена избирательность экстракции гексахлоросмиата(IV) триметилтионина в присутствии ряда мешающих и сопутствующих ионов. Определен состав образующегося в системе ионного ассоциата. Разработана методика экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств осмия в катализаторах органического синтеза.

Библ. ссылок 7.

Ранее органический основной краситель тиазинового ряда триметилтионин (Азур II) был применен для определения микрограммовых количеств золота [1,2] и палладия [3] в солянокислой и сернокисло-бромидной средах. Для определения микрограммовых количеств осмия(IV) экстракционно-абсорбциометрическим методом данный краситель используется нами впервые.

Триметилтионин является метилированным производным тионина (диаминофенотиазина) и имеет следующее строение:



Настоящее исследование посвящено разработке экстракционно-абсорбциометрического метода определения микроколичеств осмия в катализаторах органического синтеза триметилтионином.

Экспериментальная часть

Стандартный запасной и рабочие растворы осмия(IV) хлористоводородной кислоты $\text{H}_2[\text{OsCl}_6]$ готовили по методике, описанной в [4]. Водный раствор триметилтионина готовили растворением точной навески препарата красителя квалификации "для микроскопии" в теплой дистиллированной воде. Используемые в настоящей работе органические растворители квалификации "ч.д.а." и "х.ч." (дихлорэтан – квалификации «ч») дополнительной очистке не подвергались. Кислотность водной фазы регулировали добавлением соответствующих количеств растворов соляной кислоты квалификации "х.ч." необходимой концентрации. Равновесные значения pH водной фазы контролировали при помощи pH-метра-милливольтметра "pH-121". Оптическую плотность водных растворов и органических экстрактов измеряли на спектрофотометре "СФ-16".

Предварительно было установлено, что гексахлоросмиат(IV) взаимодействует с Азуром II, образуя соединение, экстрагирующееся рядом органических растворителей. В качестве экстрагентов были использованы представители различных классов органических растворителей и их бинарные смеси. Наиболее эффективным экстрагентом для извлечения ионного ассоциата гексахлоросмиата(IV) триметилтионина оказалась бинарная смесь дихлорэтан-четырёххлористый углерод в объемном соотношении 4:1. Объем водной фазы 10, органической – 5 мл.

На спектрах светопоглощения органических экстрактов ионного ассоциата, "холостых" экстрактов, а также водного раствора триметилтионина наблюдается максимальное светопоглощение при 655 нм. Совпадение максимумов светопоглощения может служить косвенным, однако достаточно убедительным подтверждением факта образования именно ионного ассоциата с преобладающим электростатическим характером связи между катионом красителя и анионным хлоридным комплексом осмия(IV).

Для выяснения оптимальных условий образования и экстракции гексахлоросмиата(IV) триметилтионина была изучена зависимость оптической плотности органических экстрактов от кислотности водной фазы в интервале от pH 4,0 до 3,0 моль/л по соляной кислоте. Максимальные значения оптической плотности экстрактов, следовательно, и максимальное извлечение ионного ассоциата гексахлоросмиата(IV) триметилтионина наблюдаются при pH 3,0.

Была изучена также зависимость оптической плотности органических экстрактов от концентрации реагента-красителя. Постоянные и

максимальные значения оптической плотности ионного ассоциата гексахлоросмиата(IV) триметилтионина обеспечиваются при добавлении 1,2-1,4 мл 0,1% раствора Азура П. Образующийся ионный ассоциат гексахлоросмиата(IV) триметилтионина практически количественно переходит в органическую фазу при встряхивании в течение одной минуты. Степень извлечения $R = 96,5\%$ (определено методом повторного экстрагирования).

Оптическая плотность экстрактов ионного ассоциата гексахлоросмиата(IV) триметилтионина остается неизменной в течение 2 ч. В оптимальных для образования и экстракции ионного ассоциата условиях при эффективной длине волны 655 нм диапазон определяемых содержаний осмия(IV) составляет 1,25-38,5 мкг в 10 мл водной фазы.

Из данных градуировочного графика было рассчитано значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения $\epsilon(655) = 2,22 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Молярное соотношение гексахлоросмиата(IV) к катиону триметилтионина в образующемся ионном ассоциате было установлено методом прямой линии Асмуса и оказалось равным 1:2.

В найденных оптимальных условиях изучена избирательность экстракции осмия(IV) триметилтионином. Показано, что определению 12,67 мкг Os в 10 мл водной фазы практически не мешают тысячекратные и более избыточные количества целого ряда различных катионов и анионов. Определению осмия(IV) мешают соизмеримые количества золота(III), платины(IV), палладия(II).

На основании полученных экспериментальных данных разработана методика экстракционно-абсорбциометрического определения микроколичеств осмия в катализаторах органического синтеза. При сравнении тиазиновых красителей, использованных для определения микроколичеств осмия(IV), выявлена следующая закономерность: увеличение степени метилирования аминогрупп в исходном тионине (диаминофенотиазине) вызывает увеличение значений молярных коэффициентов светопоглощения и соответственно уменьшение значений пределов обнаружения осмия(IV) соответствующими красителями. Это объясняется, скорее всего, увеличением степени гидрофобности молекул соответствующих красителей и, в меньшей степени, так называемым эффектом утяжеления.

Наибольшая чувствительность наблюдается при использовании метиленового голубого (тетраметилтионина) – $\epsilon(\text{МГ}) = 3,50 \cdot 10^4$ [4]. В то же время неметилированный тионин обеспечивает $\epsilon(\text{T}) = 1,20 \cdot 10^3$. Промежуточные значения молярных коэффициентов светопоглощения наблюдаются при использовании диметилтионина (ДМТ) и триметилтионина (ТМТ), а также толуидинового голубого (ТГ) [6], у которого одна из метильных групп присоединена непосредственно к бензольному кольцу, вследствие чего аминогруппы метилированы неполностью: соответственно $\epsilon(\text{ДМТ}) = 1,98 \cdot 10^4$; $\epsilon(\text{ТМТ}) = 2,22 \cdot 10^4$; $\epsilon(\text{ТГ}) = 2,52 \cdot 10^4$.

Такая же закономерность была отмечена нами и ранее при использовании тиазиновых красителей для определения ряда других благородных металлов, в частности, золота, платины и палладия [7].

**ՕՍՄԻՈՒՄԻ(IV) ՄԻԿՐՈՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԹԻԱԶԻՆԱՑԻՆ ՇԱՐՔԻ
ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ՝ ՏՐԻՄԵԹԻԼԹԻՈՆԻՆՈՎ
ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՐՍՈՐՔՑԻՈՍԵՏՐԻԿ ԵՂԱՆԱԿՈՎ**

Ն. Օ. ԳՅՈՎԶՅԱՆ, Ա. Ա. ԵՂԻԱԶԱՐՅԱՆ, Զ. Ա. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ և Հ. Գ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է օսմիումի(IV) քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը թիագլինային շարքի ներկանյութ՝ տրիմեթիլթիոնինի հետ: Առաջացող միացությունը առավել արդյունավետ լուծահանվում է դիքլորէթան-քառաքլորածխածին (4:1) բինար խառնուրդով: Հաստատվել են տրիմեթիլթիոնինի հեքսաքլորօսմիատի(IV) գոյացման և լուծահանման համար օպտիմալ պայմանները՝ ջրային ֆազի թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան: Ուսումնասիրվել է լուծահանման ընտրողականությունը (pH 3,0 ըստ ադաթթվի) օսմիումի(IV) գործնականորեն քանակապես ($R = 96,4\%$) լուծահանվում է օրգանական ֆազ մեկ ըուպե տևողությամբ միանվագ էքստրակցիայի արդյունքում: Ներկանյութի օպտիմալ քանակն ապահովվում է 1,2-1,4 մլ 0,1% լուծույթի ավելացմամբ: Գունավոր իոնական ասոցիատի օրգանական էքստրակտները ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկվում են օսմիումի 1,25-38,5 մկգ 10,0 մլ ջրային ֆազում պարունակության սահմաններում: Աստիճանավորման կորի արդյունքներից հաշվարկված լուսակլանման թվացող մոլային գործակցի միջին արժեքը հավասար է $1,98 \cdot 10^4$ լգմոլ⁻¹գսմ⁻¹: Հեքսաքլորօսմիատի(IV) և դիմեթիլթիոնինի կատիոնի միջև մոլային հարաբերությունը գոյացող իոնական ասոցիատում 1:2 է: Ուսումնասիրվել է խանգարիչ և ուղեկցող մի շարք իոնների ազդեցությունը դիմեթիլթիոնինով օսմիումի(IV) որոշման վրա: Մշակվել է օրգանական սինթեզի կատալիզատորներում օսմիումի(IV) որոշման զգայուն և հուսալի էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ եղանակ:

EXTRACTION-ABSORBTIOMETRIC DETERMINATION OF OSMIUM(IV) MICROGRAM AMOUNTS USING TRIMETHYLTHIONINE THIAZINIE DYE

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

An interaction between osmium(IV) chloride anionic complex and thiazine's row trimethylthionine (Azure II) organic basic dye has been studied. The ionic associate forming as result of interaction could be extracted using dichloroethane-tetrachlorocarbon (4:1) binary mixture. The optimal acidity corresponds to pH 3,0 by hydrochloric acid.

Constant and maximal values of optical density of trimethylthionine hexachloroosmate(IV) could be secured by addition of (1,2-1,4) ml 0,1% solution of trimethylthionine. Forming ionic associate passes from the aqueous phase to the organic one during single one-minute shaking with solvent. The volume ratio between aqueous and organic phases is 2:1. The extraction level $R = 96,5\%$.

The optical density of organic extracts remains constant during 2,0 hours.

The range of determined concentrations is 1,25-38,5 mcg of Os(IV) in 10 ml of aqueous phase. The value of seeming coefficient of molar extinction of hexachloroosmate(IV) of trimethylthionine is $\epsilon(655) = 2,22 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

The molar ratio between trimethylthionine cation and hexachloroosmate(IV) in forming ionic associate is 2:1.

An influence of series of interfering and accompanying ions on the extraction of osmium(IV) by Azure II has been studied. It has been estimated that only commensurable quantities of gold(III), platinum(IV) and palladium(II) interfere.

The sensitive and reliable extraction-absorbtimetric technique for osmium determination has been worked out and tested during the analysis of catalysts of organic synthesis.

A comparative characterization of thiazine dyes as reagents for determination of trace amounts of osmium(IV) has been done and it has been shown that substitution of hydrogen atoms in amino-groups of basic dyes causes the increasing of molar coefficients of extinction values and correspondingly – the sensitivity of determination. Really the most sensitive is tetramethylthionine (Methylene Blue), were the less sensitive is non-methylated thionine.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Тараян В.М., Микаелян Дж.А. // Арм.хим.ж., 1969, т.22, №4, с.308.
- [2] Тараян В.М., Микаелян Дж.А. // Арм.хим.ж., 1970, т.23, №4, с.338.
- [3] Микаелян Дж.А. // Молодой научный работник ЕГУ, 1976, №2(24), с.74.
- [4] Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. // Ученые записки ЕГУ, 1999, №2, с.126.
- [5] Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей. М., Наука, 1970, с.34.
- [6] Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. // ДНАН Армении, 2000, т.100, №2, с.152.
- [7] Геокчян Н.О., Хачатрян А.Г. // Арм.хим.ж., 1993, т.46, №3-4, с.138.