

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.61+535.2+546.94+547.97+547.86

**ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ОСМИЯ (IV)
НИЛЬСКИМ СИНИМ Б**

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

Ереванский государственный университет

Поступило 28 II 2003

Изучено взаимодействие хлоридного анионного комплекса осмия (IV) с основным красителем оксазинового ряда – нильским синим Б. Образующийся ионный ассоциат экстрагируется дихлорэтаном. Установлены оптимальные условия образования и экстракции ассоциата гексахлоросмиата (IV) нильского синего Б: кислотность водной фазы, концентрация красителя, диапазон определяемых концентраций осмия (IV). Определен состав образующегося ионного ассоциата и избирательность экстракции. Разработана методика определения осмия (IV) в катализаторах органического синтеза.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Нильский синий Б – основной краситель оксазинового ряда. Ранее этот краситель был применен нами для экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств золота (III) [1, 2] и платины [3].

Данное исследование посвящено изучению возможности применения нильского синего Б (НСБ) для экстракционно-абсорбциометрического определения микроколичеств осмия (IV).

Экспериментальная часть

Стандартный раствор осмия (IV) хлористоводородной кислоты $H_2[OsCl_6]$ готовили по описанию в [4], водный раствор красителя НСБ (0,05%) готовили растворением точной навески препарата красителя квалификации “ч.д.а.” в дистиллированной воде.

Оптическую плотность (ОП) исследуемых экстрактов тройного комплексного соединения измеряли на спектрофотометре “СФ–16”, а равновесные значения рН – при помощи милливольтметра “рН–121”.

Установлено, что гексахлоросмиат (IV) образует с НСБ соединение, экстрагирующееся различными органическими растворителями и их бинарными смесями. Наиболее эффективным экстрагентом оказался дихлорэтан (ДХЭ).

Максимальное светопоглощение дихлорэтановых экстрактов гексахлоросмиата (IV) нильского синего Б и простой соли красителя наблюдается при длине волны 634 нм. Для установления оптимальных условий экстракции была изучена зависимость ОП дихлорэтановых экстрактов от кислотности водной фазы в широком интервале от рН 4,0–1,0 и 0,5–1,0 N по соляной кислоте. Область оптимальной кислотности находится в интервале рН 3,0–4,0. Далее опыты проводились при рН 3,0 по HCl, исходя из практических соображений. Была изучена также зависимость ОП экстрактов ионных ассоциатов (ИА) от концентрации красителя. Постоянные и максимальные значения ОП экстрактов ИА гексахлоросмиата (IV) НСБ обеспечиваются при добавлении (1,0–2,0) мл 0,05% раствора НСБ. Образующийся ИА переходит из водной фазы в органическую однократной экстракцией при одноминутном встряхивании. Степень извлечения составляет $R=92,86\%$; она была определена методом повторного экстрагирования. ОП органических экстрактов ИА неизменна в течение 5,0 ч. Соотношение объемов водной и органической фаз 2:1. Экспериментальным путем показано, что можно существенно повысить чувствительность определения при анализе разбавленных промышленных производственных растворов изменением соотношения объемов водной и органической фаз до 4:1.

Диапазон определяемых концентраций осмия составляет 2,57–30,84 мкг в 10 мл водной фазы. Среднее значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения, рассчитанное по данным градуировочного графика, равно $\bar{\epsilon}_{634} = 1,1 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Молярное соотношение гексахлоросмиата (IV) к катиону НСБ в ИА было определено методом прямой линии Асмуса и оказалось равным 1:2. В найденных оптимальных условиях была изучена избирательность экстракции трехкомпонентного соединения осмия (IV) с НСБ. Определению 22,88 мкг Os в 10 мл водной фазы не мешают: 10²-кратные количества алюминия, магния, кадмия, цинка, 10-кратные Co (II), Ni(II), Cu (II), свинца (II), из анионов 10-кратные количества SO₄²⁻, CO₃²⁻, B₄O₇²⁻. Определению мешают: золото (III), платина (IV), палладий (II) NO₃⁻ и SCN⁻ ионы.

Экстракционно-абсорбциометрическое определение осмия (IV) в катализаторах при помощи НСБ (оптимальные условия см. в тексте) $m=0,5$ г, $n=5$, $P=0,95$;

$$t_{\alpha} = 2,78 \quad b=0,5 \text{ см}, \quad \lambda = 634 \text{ нм}$$

Содержание осмия, мкг		$S = \pm \sqrt{\frac{\sum (A_i - \bar{A})^2}{(n-1)}}$	Коэффициент вариации $\omega = \frac{S}{\bar{A}} \cdot 100\%$	Доверительный интервал $\bar{A} \pm t_{\alpha} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$
введено	найдено			
A	$\bar{A}$			
0,78 0,78 0,79 0,788 0,800	0,788	$1,66 \cdot 10^{-2}$	2,1	$0,788 \cdot 0,0206$

На основании полученных экспериментальных данных разработан экстракционно-абсорбциометрический метод определения осмия (IV) в катализаторах органического синтеза (осмий наносится на поверхность носителя – оксида алюминия). Содержание осмия (IV) в исследуемом образце катализатора рассчитывают из данных градуировочного графика по методу добавок.

Ход определения образца катализатора. Навеску тонкоизмельченного образца катализатора носителя (Al_2O_3) (0,1-0,5) г переносят в ионическую колбу емкостью 100-200 мл, смачивают 5-8 мл дистиллированной воды, добавляют 10-15 мл концентрированной HCl, приливают 15-20 капель концентрированной HNO_3 , покрывают стеклянной воронкой. После прекращения бурной реакции раствор выпаривают на водяной бане до влажных солей. Эту операцию повторяют 2-3 раза и добавляют по 10 мл 0,1 N растворы HCl и 4-5 капель HNO_3 , время от времени добавляют 10-15 мл 0,1 N раствора HCl и нагревают до растворения осадка, затем полученный раствор выпаривают до минимального объема (~5-8 мл). Эту операцию повторяют 3-4 раза в течение полутора суток для денитрации. Денитрацию проводят только при помощи 0,1 N HCl, и упаривают до влажных солей, снова добавляют в колбу 10-15 мл 0,1 N HCl и нагревают до растворения осадка. Полученный раствор отфильтровывают в 100 мл мерную колбу и добавляют 0,1 N раствора HCl до метки.

Для определения микроколичеств осмия (IV) к аликвотной части катализатора, находящейся в делительной воронке, вводят определенное количество раствора осмия (IV), 2,0 мл 0,05% раствора НСБ и, создавая оптимальную кислотность (рН 3,0) по HCl, доводят до объема 10 мл раствора HCl и рН 3,0, добавляют 5 мл дихлорэтана и встряхивают 1 мин. После разделения фаз измеряют ОП органического экстракта на “СФ-16” при длине волны $\lambda = 634$ нм, $b=0,5$ см. Содержание осмия (IV) в исследованном образце рассчитывают по калибровочному графику (табл.).

ՕՍՄԻՈՒՄԻ (IV) ՄԻԿՐՈՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄՆ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՐՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՕՔՍԱԶԻՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹ ՆԻԼՅԱՆ ԿԱՊՈՒՅՏ Բ-ՈՎ

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

Ուսումնասիրվել է օսմիումի (IV) քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը օքսազինային շարքի ներկանյութ – նիլյան կապույտ Բ-ով: Առաջացած միացությունը լուծահանվում է դիքլորէթանով: Հաստատվել են նիլյան կապույտ Բ-ի և հեքսաքլորօսմիումի (IV) գոյացման և լուծահանման օպտիմալ թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, օսմիումի (IV) որոշվող կոնցենտրացիաների տիրույթը, լուծահանման ընտրողականությունը: Հաստատվել է գոյացող իոնական ասոցիատի բաղադրությունը: Մշակվել է օսմիումի միկրոքանակների որոշման էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ եղանակ, որը փորձարկվել է օսմիում պարունակող կատալիզատորների նմուշների վրա, ըստ ավելացման մեթոդի:

EXTRACTION-ABSORBTOMETRIC DETERMINATION OF OSMIUM (IV) MICROGRAM AMOUNTS USING BY BASIC DYE OF OXAZINE ROW NYLONE BLUE B

**N. O. GEOKCHYAN, A. A. EGHAZARYAN,
J. A. MICKAELIAN and H. G. KHACHATRYAN**

An interaction between Osmium (IV) chloride anionic complex and oxazine's row organic basic dye has been studied. The ionic associate forming as result of interaction could be extracted using dichloroethane. Maximal light absorbance for extracts of forming compound as well as for "blind" extracts observed at 634nm wavelength. At the optimal acidity conditions (pH 3,0 by sulfuric acid) Os (IV) is extracted almost quantitatively ($R=92,86\%$) to the organic solvent phase by means of single extraction during 1 minute shaking. Ionic associate forming is stable during 5,0 hours period. The optimal quantity of nylon blue B secured by the addition of (1,0–2,0)ml of 0,05% solution of the dye. Dichloroethane extracts of colored compound submitted to the photometry main law (Beer's law) in the range of Osmium (IV) content in aqueous phase 2,57-30,84 mkg/10 ml. The molar coefficient of extinction $\bar{\epsilon}_{634} = 1,1 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The molar ratio between nylon blue B cation and hexachloroosmate (IV) in forming ionic associate is 2:1. An influence of series if interfering and accompanying ionic on the extraction of Osmium (IV) by nylon blue B has been studied. The sensitive and reliable extraction-absorbtometric technique for osmium determination has been worked out and tested during the analysis of catalysts of organic synthesis.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Тараян В.М., Микаелян Дж.А. // Арм. хим. ж., 1969, т. 22, № 4, с. 308.
- [2] Малыгина С.В., Багдасаров К.М., Шемелева Г.Г. // Сб. Физ.-хим. методы анализа и контроля производства. Махачкала, 1973, с. 135.
- [3] Геокчян Н.О., Овсебян Е.Н., Хачатрян А.Г. // Арм. хим. ж., 1989, т.42, № 5, с. 289.
- [4] Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.Е., Феодоренко В.И., Шленская Н.К., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. М., Наука, 1972, с.32.