

УДК 542.61+535.2+546.94+547.97+547.632

Н.О.Геокчян, А.А.Егиазарян, Дж.А.Микаелян, А.Г.Хачатрян

Экстракционно-абсорбциометрическое определение
микрограммовых количеств осмия (IV)
основным красителем фуксином

(Представлено академиком К.А.Костаняном 29/XI 2001)

Ранее органический основной краситель трифенилметанового ряда фуксин был применен для определения микрограммовых количеств золота [1] и платины [2]. Для определения микрограммовых количеств осмия (IV) экстракционно-абсорбциометрическим методом данный краситель используется впервые. Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия осмия (IV) с фуксином и разработке экстракционно-абсорбциометрического метода определения микрограммовых количеств осмия в катализаторах.

Стандартный раствор осмия (IV) хлористоводородной кислоты $H_2[OsCl_6]$ готовили, как описано в литературе [3]. Водный раствор красителя - фуксина (0.05%) готовили растворением точной навески препарата красителя квалификации "для микроскопии" в дистиллированной воде. Исползованные в настоящей работе органические растворители квалификации "чда" и "хч" (дихлорэтан - квалификации "ч") дополнительной очистке не подвергались.

Кислотность водной фазы регулировали добавлением соответствующих количеств растворов соляной кислоты квалификации "хч" необходимой концентрации. Равновесные значения рН водной фазы контролировали при помощи рН-метра милливольтметра рН-121. Оптическую плотность водных растворов и органических экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-16.

Для проведения экстракции важен выбор растворителя. Нами установлено, что гексахлоросмиат (IV) образует с фуксином соединение, экстрагирующееся различными органическими растворителями и их бинарными смесями. Как выяснилось, наиболее эффективным экстрагентом, обеспечивающим максимальный полезный аналитический сигнал при минимальном фоновом сигнале, оказалась бинарная смесь дихлорэтан-четырёххлористый углерод в объемном соотношении 19:1. Объемное соотношение органической и водной фаз 1:2 (5.0 мл органической, 10 мл водной).

Были сняты спектры поглощения органических экстрактов ионных ассоциатов (ИА), "холостых" экстрактов, а также водных растворов красителя - фуксина. Максимум поглощения во всех случаях наблюдается при одной и той же длине волны - 545 нм, что дает основание считать образующееся в системе окрашенное соединение именно ионным ассоциатом.

Для установления оптимальных условий образования и экстракции гексахлоросмиата (IV) фуксина была изучена зависимость оптической плотности (ОП) органических экстрактов от кислотности водной фазы в интервале рН 4.0-1.0 и 0.5-1.0 М по соляной кислоте. ОП органических экстрактов максимальна при рН 2.0 по соляной кислоте.

Дальнейшие эксперименты проводили именно при этом значении кислотности водной фазы.

Во всем изученном интервале кислотности, как уже было указано выше, максимум на спектрах светопоглощения органических экстрактов наблюдается при длине волны 545 нм и совпадает с максимумами на спектрах экстрактов ИА и "холостых" экстрактов. Следовательно, экстрагирующей формой во всех случаях является одна и та же форма, и в области рН, и при более высокой кислотности водных фаз.

Установлено, что степень извлечения гексахлоросмиата фуксина в органическую фазу максимальна при добавлении в водную фазу 1.0-2.0 мл 0.05%-ного раствора реагента-красителя. Методом повторных экстракций показано, что для установления экстракционного равновесия достаточно однократной экстракции в течение одной минуты ($R = 97.7\%$).

ОП органических экстрактов неизменна в течение 50 мин.

В оптимальных для образования и экстракции ИА гексахлоросмиата фуксина (IV) была исследована зависимость $A = f(C_{Os})$ и установлено, что график этой зависимости прямолинеен в интервале содержаний осмия (IV) 2.6-27.8 мкг в 10 мл водной фазы. Из данных градуировочного графика рассчитано среднее значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения $\varepsilon(545) = 1.02 \cdot 10^5 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$.

Молярное соотношение компонентов в образующемся ИА было установлено методом прямой линии Асмуса [4]. Зависимость $1/V_R^n = f(b/A)$ прямолинейна только при $n = 2$, что позволяет утверждать, что хлоридный анионный комплекс осмия (IV) взаимодействует с фуксином в молярном соотношении 1:2 (здесь V_R - объем раствора красителя, A - оптическая плотность ИА, b - толщина поглощающего слоя).

В найденных оптимальных условиях было изучено влияние ряда сопутствующих и посторонних ионов на избирательность экстракции трехкомпонентного соединения осмия (IV) с фуксином. Определению 25.75 мкг Os в 10 мл водной фазы не мешают: $0.37 \cdot 10^3$ -кратные количества Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} ; $0.74 \cdot 10^3$ -кратные количества Mg^{2+} ; $0.74 \cdot 10^2$ -кратные количества Fe^{3+} ; $0.22 \cdot 10^4$ -кратные количества Al^{3+} ; из анионов - $0.37 \cdot 10^3$ -кратные количества CO_3^{2-} и $0.37 \cdot 10^3$ -кратные количества SO_4^{2-} . Определению осмия (IV) мешают соизмеримые количества хлоридных и бромидных анионных комплексов золота (III), палладия (II), платины (IV) и железа (III).

На основании полученных экспериментальных данных разработан экстракционно-абсорбциометрический метод определения осмия в катализаторах органического синтеза (осмий наносится на поверхность носителя - оксид алюминия).

Выполнение определения. Навеску тонкоизмельченного образца катализатора (0.1-0.5 г) переносят в коническую колбу емкостью 100-200 мл, смачивают 6-8 мл дистиллированной воды, добавляют 10-15 мл концентрированной соляной кислоты, приливают 15-20 капель концентрированной азотной кислоты, покрывают стеклянной воронкой. После прекращения бурной реакции раствор упаривают на водяной бане до влажных солей. Эту операцию повторяют еще два-три раза, добавляя по 10 мл 0.1 М соляной кислоты и 4-5 капель концентрированной азотной кислоты. Для денитрации содержимое колбы обрабатывают несколько раз в течение полутора суток порциями по 10-15 мл 0.1 М соляной кислоты при нагревании, упаривая каждый раз до минимального объема

примерно 5 мл. Денитрацию проводят только при помощи 0.1 М раствора соляной кислоты, упаривая раствор в последний раз до влажных солей. Снова добавляют в колбу 10-15 мл 0.1 М соляной кислоты и нагревают для растворения образовавшихся солей. Отфильтровывают раствор в мерную колбу объемом 100 мл и добавляют 0.1 М раствор соляной кислоты до метки.

Для определения осмия к аликвотной части раствора, полученного после обработки навески катализатора, помещенной в делительную воронку, добавляют определенное количество стандартного раствора осмия, 1.8 мл 0.05%-ного раствора фуксина и доводят объем до 10 мл при помощи раствора соляной кислоты с рН 2.0. Добавляют 5 мл смеси дихлорэтана и четыреххлористого углерода (19:1) и встряхивают в течение одной минуты.

После разделения фаз измеряют ОП органического экстракта на спектрофотометре СФ-16 при длине волны 545 нм.

Содержание осмия (IV) в исследуемом образце катализатора рассчитывают из данных градуировочного графика по методу добавок.

Полученные данные приведены в таблице.

**Экстракционно-абсорбциометрическое определение осмия
в катализаторах при помощи фуксина
(оптимальные условия см. в тексте)**

$$m = 0.5 \text{ г}; n = 5; P = 0.95; t_{\alpha} = 2.78; \lambda = 545 \text{ нм}$$

Содержание осмия, мкг		$S = \sqrt{\sum(A_1 - A)^2 / (n - 1)}$	Коэффициент вариации	Доверительный интервал
Введено	Найдено			
A	\bar{A}			
0.430	0.445	0.0112	2.52	$\bar{A} \pm t_{\alpha} \cdot S / \sqrt{n}$
0.445				
0.440				
0.450				
0.460				

Ереванский государственный университет

Литература

1. Тараян В.М., Микаелян Дж.А. - Арм. хим. ж. 1969. Т. 22. N 4. С. 369-370.
2. Овсепян Е.Н., Чан Ким Тьен - Межвуз. сб. науч. трудов. Химия и химическая технология. Изд-во ЕГУ. 1985. N 3. С.76-79.
3. 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. 32 с.
4. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л. Химия. 1976. 219 с.

Ն.Օ.Գյուկչյան, Ա.Ա.Եղիազարյան, Ջ.Ա.Միքաելյան, Հ.Գ.Խաչատրյան

**Օսմիումի (IV) միկրոգրամային քանակների որոշումը
տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութ ֆուքսինով
էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրական եղանակով**

Աղաթթվային միջավայրից ֆուքսինով հեքսաքլորօսմիատը (IV) լուծահանելու համար առավել արդյունավետ էքստրագենտ է հանդիսանում (19:1) դիքլորեթան-տետրաքլորադիսաժին բինար խառնուրդը, որն ապահովում է իոնական ասոցիատի օրգանական էքստրակտների օպտիկական խտության առավել բարձր, իսկ «կույր» էքստրակտների օպտիկական խտության՝ նվազագույն արժեքներ:

Լուսակլանման սպեկտրում մաքսիմումը դիտվում է 545 նմ ալիքի տակ:

Ջրային ֆազի օպտիմալ թթվության տիրույթն է՝ pH 2.0 ըստ աղաթթվի: Ֆուքսինի օպտիմալ կոնցենտրացիան ապահովվում է (1.0-2.0) մլ 0.05%-ց լուծույթի ավելացմամբ:

Կորզման աստիճանը $R = 97.7\%$: Իոնական ասոցիատը կայուն է 50 րոպե:

Օսմիումի (IV) որոշվող կոնցենտրացիաների սահմաններն են՝ 2.6-27.8 մկգ ջրային ֆազի 10 մլիլիտրում: Լուսակլանման թվացող մոլային գործակիցը $\varepsilon(545) = 1.0 \cdot 10^5$ մոլ⁻¹·լ·սմ⁻¹:

Փոխազդող բաղադրամասերի մոլային հարաբերությունը գոյացող իոնական ասոցիատում 1:2 է:

Ուսումնասիրվել է օսմիումին (IV) ուղեկցող և խանգարող մի շարք իոնների ազդեցությունը ֆուքսինով նրա լուծահանման գործընթացի վրա: Որոշմանը խանգարում են Au(III), Fe(III), Pt(IV) - Pd(II) իոնները:

Մշակվել է կատալիզատորներում Al_2O_3 կրողի վրա ֆուքսինով օսմիումի որոշման էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրական եղանակ: