

УДК 542.61 + 535.2 + 546.94+547.86

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

**Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств осмия (IV) основным красителем толуидиновым голубым в солянокислой среде**

(Представлено академиком К. А. Костаняном 11/VIII 1999)

Толуидиновый голубой-представитель тиазинового ряда органических основных красителей. Ранее этот краситель был использован для определения микроколичеств золота(III) [1,2]. Для экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств осмия(IV) этот краситель применяется нами впервые.

Запасной раствор осмий(IV) хлористоводородной кислоты  $H_2[OsCl_6]$  готовили растворением точной навески оксида осмия(VIII) из стандартной ампулы с содержанием тетраоксида осмия 74%. Содержимое ампулы растворяли в 5,0 моль/л растворе соляной кислоты, прибавляя 65%-ный раствор гидразин-гидрата и нагревая на водяной бане до полного растворения. Рабочие растворы осмия(IV) готовили соответствующим разбавлением исходного запасного раствора при помощи раствора соляной кислоты с рН 2,0.

Водный раствор толуидинового голубого готовили растворением точной навески препарата красителя квалификации "чда" в дистиллированной воде. Органические растворители квалификации "хч" дополнительной очистке не подвергали.

Кислотность водной фазы регулировали добавлением соответствующих количеств соляной кислоты, равновесные значения рН водных фаз контролировали при помощи рН-метра милливольтметра рН-121. Спектры поглощения и значения оптической плотности измеряли на спектрофотометре СФ-16.

Для выбора экстрагента были испытаны различные органические растворители и их бинарные смеси. Наиболее эффективным экстрагентом оказался дихлорэтан, который в максимальной степени извлекает образующийся в системе ионный ассоциат гексахлороосмиат(IV) толуидинового голубого и в минимальной-простую соль реагента-красителя. Для дихлорэтановых экстрактов ионного ассоциата гексахлороосмиата(IV) толуидинового голубого и водных растворов красителя характерна полоса поглощения с максимумом при  $\lambda = 640$  нм. Для стабилизации и количественного образования хлоридного анионного комплекса  $[OsCl_6]^{2-}$ , а также выяснения степени влияния хлорид-ионов на извлечение простой соли красителя была изучена зависимость оптической плотности органических экстрактов от концентрации хлорид-ионов в водной фазе. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Влияние концентрации хлорида калия на экстракцию ионного ассоциата гексахлороосмиата(IV) толуидинового голубого:**

$C_{Os} = 5,15$  мкг/мл;  $V_{ТГ} = 1,5$  мл 0,1%-ного раствора;

рН 2,0 по соляной кислоте;	Оптическая	Оптическая
$b=0,5$ см; $\lambda = 640$ нм.	плотность экстрактов	плотность
Объем 0,1 моль/л раствора	ионного ассоциата	"холостых"
хлорида калия, мл		экстрактов
Без КСl	0,340	0,046
0,05	0,348	0,054
0,10	0,350	0,058
0,15	0,335	0,064
0,20	0,316	0,069
0,30	0,312	0,070
0,40	0,309	0,072

Как видно из табл. 1, за счет повышения значений оптической плотности "холостых" экстрактов понижаются значения дифференциальной оптической плотности ионного ассоциата-увеличивается степень извлечения простой соли красителя в органическую фазу.

Для определения оптимальных условий экстракции была изучена зависимость оптической плотности дихлорэтановых экстрактов от кислотности водной фазы в интервале от рН 4,0 до 1,0 моль/л по соляной кислоте. Максимальные и постоянные значения оптической плотности дихлорэтановых экстрактов наблюдаются в интервале кислотности рН 1,0-2,0. Дальнейшие исследования проводились при кислотности водной фазы, соответствующей рН 2,0 по соляной кислоте.

Была изучена также зависимость оптической плотности органических экстрактов от концентрации красителя. В этом случае максимальные и постоянные значения оптической плотности обеспечиваются при добавлении (1,5-2,0)мл 0,1%-ного раствора толуидинового голубого. Образующийся ионный ассоциат практически количественно извлекается в оптимальных условиях при однократной экстракции в течение одной минуты, при этом степень извлечения  $R=95,43\%$ .

Оптическая плотность органических экстрактов остается неизменной в течение 18 ч. Молярное соотношение между осмием(IV) и катионом толуидинового голубого в образующемся ионном ассоциате, определенное методом прямой линии Асмуса, оказалось равным 1:2.

В оптимальных для образования и экстракции гексахлороосмиата(IV) толуидинового голубого условиях прямолинейная зависимость между оптической плотностью дихлорэтановых экстрактов и содержанием осмия(IV) в водной фазе наблюдается в интервале 5,15-72,1 мкг Os в 10 мл водной фазы. Среднее значение кажущегося коэффициента молярного светопоглощения, рассчитанное по данным градуировочного графика, равно  $\epsilon(640)=2,52 \cdot 10^4$ . Предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию,  $C_{\min}(0,95)=0,15$  мкг/мл. В найденных оптимальных условиях была изучена избирательность экстракции осмия(IV) толуидиновым голубым. Полученные данные приведены в табл. 2.

Допустимые количества сопутствующих и мешающих ионов бы-ли определены для двух различных органических основных красителей, использованных нами для определения осмия-тиазинового красителя толуидинового и трифенилметанового красителя метилового зеленого (табл. 3). Было изучено влияние основных мешающих элементов, наиболее часто встречающихся при определении осмия(IV) в рудах, катализаторах, сточных водах.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2 и 3, избирательность толуидинового голубого существенно лучше, чем у метилового зеленого. Воспроизводимость значений оптической

плотности также лучше при использовании толуидинового голубого. Это объясняется тем, что тиазиновые красители вообще более устойчивы во времени, чем красители трифенилметанового ряда. В этом можно убедиться, сравнивая экспериментальные данные, полученные при изучении устойчивости во времени значений оптической плотности экстрактов ионных ассоциатов гексахлороосмиатов(IV) толуидинового голубого и метилового зеленого, содержащих одинаковые количества осмия(IV).

Однако следует объективности ради отметить, что чувствительность методики экстракционно-абсорбциометрического определения осмия(IV) с использованием метилового зеленого больше:  $\varepsilon(640)_{\text{ТГ}}=2,52 \cdot 10^4$ ;  $\varepsilon(630)_{\text{МЗ}}=4,6 \cdot 10^4$  соответственно.

Таблица 2

**Допустимые количества посторонних ионов при экстракционно-абсорбциометрическом определении осмия(IV) толуидиновым голубым.  $C_{Os}=5,15$  мкг/мл;  $V_{\text{ТГ}}=1,5$  мл 0,1%-ного раствора; рН 2,0 по соляной кислоте;  $b=0,5$  см;  $\lambda=640$  нм**

Ион элемента	$K=C_{\text{эл}}/C_{Os}$
$Zn^{2+}$	1852
$Mn^{2+}$	1482
$Co^{2+}$	1111
$Cd^{2+}$	1111
$Mg^{2+}$	741
$Ni^{2+}$	741
$Cu^{2+}$	741
$Al^{3+}$	370
$SO_4^{2-}$	2222
$CO_3^{2-}$	741
Определению мешают золото(III), таллий(III), палладий(II) и платина(IV).	

При анализе полиметаллических руд удобнее использовать красители тиазинового ряда, так как они более устойчивы по отношению к действию света, более избирательны и применимы в более широком интервале в более кислой области.

В тех случаях, когда имеется необходимость проведения более надежного точного анализа с меньшей погрешностью, целесообразнее использовать метиловый зеленый. Растворы трифенилметановых красителей, в частности, метилового зеленого, менее свето- и кислотоустойчивы. Свежеприготовленный водный раствор метилового зеленого примерно через 3-4 ч теряет свою реакционную способность, уменьшаются значения оптической плотности как водных растворов красителя, так и органических экстрактов ионных ассоциатов гексахлороосмиата(IV) метилового зеленого.

Таблица 3

Допустимые количества посторонних ионов при  
экстракционно-абсорбциометрическом определении  
осмия(IV) метиловым зеленым.  
 $C_{Os} = 5,15$  мкг/мл;  $V_{МЗ} = 1,8$  мл 0,05%-ного раствора;  
рН 3,0 по соляной кислоте;  $b = 0,5$  см;  $\lambda = 630$  нм

Ион элемента	$K = C_{эл} / C_{Os}$
$Zn^{2+}$	1108
$Mn^{2+}$	923
$Mg^{2+}$	556
$Ni^{2+}$	37
$Al^{3+}$	46
$Co^{2+}$	37
Определению мешают золото(III), таллий(III), палладий(II) и платина(IV).	

При сравнении толуидинового голубого с другими красителями тиазинового ряда можно заметить, что он немного уступает по чувствительности тетраметилтионину (метиленовому голубому), для гексахлороосмия(IV) которого коэффициент молярного светопоглощения составляет  $\epsilon = 3,5 \cdot 10^4$ .

Таблица 4

#### Определение осмия в катализаторе:

$m = 0,5$  г;  $n = 5$ ;  $\alpha = 0,95$ ;  $t_{\alpha} = 2,78$

Введено	Найдено		Коэффициент	Доверительный
осмия(IV),	осмия(IV),	$S = \sqrt{\{\Sigma(A_i - A)^2 / (n - 1)\}}$	вариации	интервал
мкг/мл	мкг/мл		$\omega = 100\% S / A$	$A \pm t_{\alpha} S / \sqrt{n}$
$A$	$A$			
0,337				
0,325				
0,375	0,343	0,019	5,5	$0,343 \pm 0,024$
0,340				
0,341				

Это может быть объяснено тем, что метиленовый голубой содержит в своей структуре более гидрофобные N-диметиламиногруппы вместо более гидрофобных неметилованных аминогрупп толуидинового голубого. Такая же закономерность для тиазиновых красителей была отмечена и другими авторами [3]. Наибольшую чувствительность среди тиазиновых красителей при определении целого ряда различных элементов обеспечивает "полностью метилированный" метиленовый голубой (тетраметилтионин), в то время как наименьшей чувствительностью характеризуются менее метилированный толуидиновый голубой и неметилованный тионин (диаминофенотиазин).

На основании полученных экспериментальных данных разработан экстракционно-абсорбциометрический метод определения осмия(IV), позволяющий определять в различных объектах микрограммовые количества осмия с погрешностью 5,5% относительных (см. табл. 4).

Ереванский государственный университет

### Литература

1. Киш П. П., Задорожна Е. М. - Восьмое совещание по химическому анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск. 1966. С. 66.
2. Микаелян Дж. А. - Материалы науч. конф. молодых ученых ЕГУ. 1971. Химия 21. С. 21.
3. Геокчян Н. О., Хачатрян А. Г. - Арм. хим. ж. 1993. Т. 46, № 4. С. 138-143.

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

**Օսմիումի(IV) միկրոքանակների որոշումը  
էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրական եղանակով  
աղաթթվային միջավայրում, տոլուիդինային կապույտով**

Ուսումնասիրվել է օսմիումի(IV) քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը աղաթթվային միջավայրում թիագինային շարքի ներկանյութ տոլուիդինային կապույտի հետ: Որպես լուծահանիչ օգտագործվել է դիքլորեթանը: Հաստատվել են տոլուիդինային կապույտի հեքսաքլորօսմիատի(IV) գոյացման և լուծահանման պայմանները՝ ջրային ֆազի օպտիմալ թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, լուծահանման ընտրողականությունը, օսմիումի որոշվող կոնցենտրացիաների տիրույթը: Հաստատվել է գոյացող իոնական ասոցիատի բաղադրությունը:

Թիագինային շարքի հիմնային օրգանական ներկանյութ հանդիսացող տոլուիդինային կապույտի կիրառմամբ մշակվել է օսմիումի միկրոքանակների որոշման էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրական եղանակ: