

УДК 542.61:543.94:543.96

ЕКСТРАКЦІЙНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ОСМІЮ(IV) В ПРИСУТНОСТІ РУТЕНІЮ(III)

Кормош Ж.О.¹, Корольчук С.І.¹, Базель Я.Р.^{2,3}, Савчук Т.І.¹, Сливка Н.Ю.¹¹ - Волинський національний університет імені Лесі Українки, м. Луцьк² – ДВНЗ «Ужгородський національний університет», м. Ужгород³ - Університет П.Й.Шафарика, м. Кошице, Словачія

Метали платинової групи та матеріали на їх основі володіють специфічними властивостями, що в свою чергу дозволяє їх використання в різних галузях науки і техніки. Однією із задач аналітичної хімії платинових металів є точне, експресне визначення цих елементів в різних сплавах, композиційних матеріалах, ракетобудуванні, техніці, електронній та фармацевтичній промисловості. Як правило, нові матеріали являють собою малокомпонентні системи, але з широким діапазоном вмісту цих металів. Особливий інтерес в аналітичній хімії платинових металів є їх визначення в сумісній присутності.

Визначення Осмію та Рутенію в одночасній присутності ускладнюється багатогранною присутністю в розчинах різних форм одного металу, що володіє різною реакційною здатністю. Такі системи визначення раціонально застосовують в спектрофотометрії для контролю виробництва та в дослідницьких цілях [1,2]. Оскільки відкриваються все нові сфери застосування платинових металів, то даний метод аналізу дозволяє це експресно зробити. У зв'язку з тим, для більшості методик визначення Осмію та Рутенію включає в себе попередній перевід цих елементів в достатньо добре вивчені хлоридні комплекси. Найбільш повно висвітлюються в літературі [3-8] вихідні хлоридні розчини металів платинової групи – Рутенію, Осмію для подальшого дослідження як окремих компонентів під час екстракційного визначення. Тому що всі методи розділення чи визначення металів платинової групи в основному ґрунтуються на хлоридних розчинах. Аналіз інших систем завжди

включає додаткову стадію переведення вихідних комплексів в хлоридні системи.

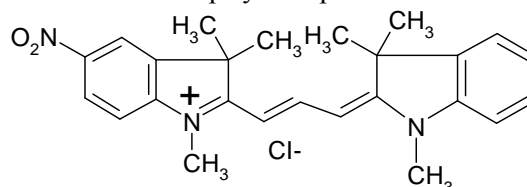
У аналітичній практиці цінним є саме методи розділення подібних речовин, так авторами [9-11] описано розділення Осмію і Рутенію в одночасній присутності без попереднього розділення даних елементів. Літературні посилання [12-14] засвідчують визначення Осмію та Рутенію спектрофотометрією другого, третього порядку.

Метою даної роботи було розробити нову екстракційно-спектрофотометричну методику визначення Осмію та Рутенію при одночасній присутності з поліметиновим барвником. Оскільки поліметинові барвники характеризується високою чутливістю та доброю селективністю.

Матеріали та методика дослідження

Для аналізу використовували органічний реагент – поліметиновий барвник 1,3,3-триметил-5-нітро-2-[3-(1',3',3'-триметил-2'-індолініден)-пропініл]-3'H-індолю хлорид (5НИК). Даний препарат володіє своїми протолітичними та оптичними характеристиками, що описано в роботі [15].

Формула барвника:



Вихідні розчини Осмію та Рутенію з концентрацією 0,01 моль/л готували розчиненням точної наважки відповідних препаратів $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ та K_2RuO_4 виробництва фірми (ALDRICH) в 5 моль/л хлоридній кислоті з наступним додаванням

відновника, щоб забезпечити перехід Os (VI) і Ru (VI) в нижчу валентність Os (IV) та Ru (III) згідно [4, 5, 16]. Розчини з меншими концентраціями досліджуваних компонентів готували відповідним розведенням вихідних в день проведення експерименту. Водно-спиртовий розчин барвника готували шляхом взяття точної наважки даного препарату. Відповідну іонну силу розчину створювали додаванням відповідної кількості розчину калій хлориду. А введення ортофосфорної кислоти, калій гідроксиду, ацетатно-буферного розчину сприяло створенню відповідного рН середовища при проведенні дослідженнях, значення якого контролювали іономіром И-160 М.

На спектрофотометрі СФ-2000 в кварцових кюветах проводили виміри оптичної густини екстрактів, які утворювали шляхом екстракції, що проводилась в пробірках з притертими корками при змішуванні рівних об'ємів водної та органічної фаз. В разі необхідності перед вимірюванням аналітичного сигналу екстракти центрифугували. Паралельно проводили заміри нульового розчину (без вмісту Осмію та Рутенію).

Результати та їх обговорення

Проводячи паралель з аналогами основних барвників, що використовувались нами для визначення Осмію (IV) [17, 18] були враховані певні фактори і для екстракції іонного асоціату (ІА) Осмію (IV) з поліметиновим барвником – 5НІК.

Даний органічний реагент має здатність утворювати ІА з стійким у часі хлоридним комплексом Осмію. Утворений ІА добре екстрагується сумішшю органічних розчинників, забезпечуючи максимальне значення оптичної густини утвореного комплексу і мінімальне значення нульового розчину. Доведено, що на вихід утвореного комплексу під час екстракції впливає як і природа так і концентрація розчинників [19], тому використовували суміші інертних (ІР) та активних (АР) розчинників для екстракції ІА Os (IV).

Експеримент показав, в екстракційній системі присутній синергетичний ефект [20], тобто покращення вилучення ІА Os (IV) сумішами органічних розчинників, ніж окремими розчинниками.

Найкращими екстрагентами виявились бінарні суміші, а саме, ароматичні вуглеводні, CCl_4 з дихлоретаном (ДХЕ). При екстракції з розчинниками CCl_4 та дихлоретану у 30-40 % (об.) спостерігається максимальне вилучення ІА Os (IV) (рис. 1).

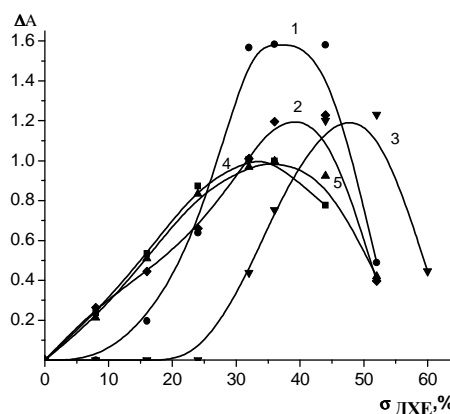


Рис.1. Залежність оптичної густини екстрактів ІА Осмію від вмісту дихлоретану: 1 – CCl_4 ; 2 – *o*-ксилен; 3 – гексан; 4 – бензен; 5 – толуен; ($C_{\text{Os}} = 1,2 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1,9$; $C_{\text{5НІК}} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{\text{Cl}_2} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $l = 0,5$ см).

Суміші з ароматичними вуглеводнями дають дещо менший аналітичний сигнал. Невеликий інтервал у процентному співвідношенні з ДХЕ припадає на *o*-ксилен та гексан приблизно 36-40 % (об.) та 46-49 % (об.) відповідно. Дещо більший інтервал має екстрагент толуен 32-40 % (об.) Отримана закономірність пояснюється різним значенням діелектричної проникності та сольватуючої здатності екстрагентів.

Цікаво дослідити екстракцію Рутенію (III) з даним основним барвником поліметинового класу. Оскільки отримання хлоридного комплексу Рутенію (III) підтверджується [21], а його стабільність [22, 23]. В аналогічних умовах підбору розчинників екстракція Рутенію практично не відбувається (рис. 2), максимальне значення аналітичного сигналу досягається при 45-50 % (об.) дихлоретану. Але і в тих умовах виявляється максимальне значення і нульового розчину, згідно з властивостями даних екстрагентів.

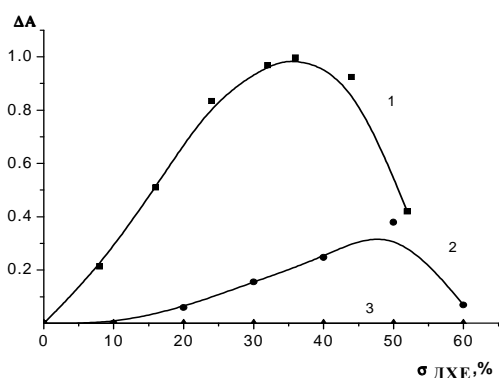


Рис. 2. Залежність оптичної густини екстрактів ІА Осмію та Рутенію від вмісту дихлоетану: 1 – ІА Осмію; 2 – ІА Рутенію; 3 – ІА Рутенію з вмістом 0,01М ЕДТА ($C_{Os} = 1,2 \cdot 10^{-5}$; $C_{Ru} = 1,2 \cdot 10^{-5}$; $C_{H_3PO_4} = 1,9$; $C_{5НАФ} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{Cl_2} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $l = 0,5$ см).

Тому підбір оптимальних умов утворення і екстракції благородних елементів полягає у виборі відповідного інтервалу кислотності для забезпечення максимального виходу аналітичного сигналу.

Для екстракції ІА Осмію та Рутенію найкращою виявилась ортофосфорна кислота. Представлення на (рис. 3.) дозволяє співставити аналітичний сигнал для Осмію і Рутенію в оптимальних умовах. В інтервалі концентрацій 1,0 - 3,0 моль/л спостерігається вилучення ІА Осмію, а ІА Рутенію практично не екстрагується, хоча має мінімальне значення оптичної густини.

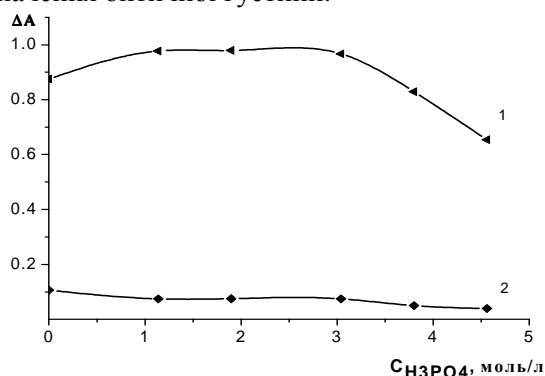


Рис. 3. Залежність оптичної густини екстрактів ІА Осмію та Рутенію від концентрації фосфорної кислоти: 1 – ІА Осмію; 2 – ІА Рутенію; ($C_{Os} = 1,2 \cdot 10^{-5}$; $C_{Ru} = 1,2 \cdot 10^{-5}$; $C_{5НАФ} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{Cl_2} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $l = 0,5$ см).

Для послаблення сигналів в таких випадках в аналітичній практиці застосовують метод маскування одних при визначенні інших речовин. Одним з найбільш прогресивним шляхом в цьому напрямку є додавання поліамінополікарбонових кислот, як засвідчує посилання [24] більшість благородних металів мають здатність до утворення комплексних сполук з комплексонами. З літературних джерел [4, 25, 26] відомо, що Рутеній з надлишком ЕДТА при підвищених температурах утворює досить стійкі комплекси (рис. 2).

Барвник 5НІК з концентрацією $(1,2-2,5) \cdot 10^{-4}$ моль/л дає максимальне вилучення іонного асоціату. Оптична густина екстрактів залишається незмінною протягом 4 годин.

В оптимальних умовах утворення та екстракції ІА Осмію були зняті молекулярні спектри світлопоглинання та порашовані основні спектрофотометричні характеристики (табл. 1).

Таблиця 1. Спектрофотометричні характеристики екстрактів ІА Осмію з основним барвником 5НІК

екстрагент	λ_{max} , нм	ϵ , 10^{-5}	A_K/A_X	R, %
о-Ксилен : ДХЕ (3:2)	566,2	1,68	5,0	86,7
Толуен : ДХЕ (3:2)	566,2	1,62	8,2	98,3
Бензен : дхе (4:1)	567,0	1,53	4,8	99,0
Гексан : ДХЕ (1:1)	561,1	2,00	12,3	99,6
CCl ₄ : ДХЕ (4:1)	564,6	2,66	6,1	94,7

Певне зміщення довжин хвиль пояснюється ефектом сольватохромії, яка притаманне більшості розчинникам.

На екстракцію іонного асоціату не впливають $10^3 - 10^4$ кратні кількості іонів лужних та лужноземельних елементів, 400-кратні кількості Cu^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , цитрат-, сульфат-, оксалат-, тарtrat-, та фторид-іонів, ЕДТА. Заважають визначенню Os (IV) значні кількості йодид-, нітрат-, тіоціанат-іонів.

На основі проведених досліджень розроблено нову методику екстракційно-

спектрофотометричну методику визначення Осмію (IV) в присутності Рутенію (III).

Методика визначення Осмію (IV) в присутності Рутенію (III). В пробірки із притертими корками вносять відповідну кількість аніонних хлоридних комплексів Осмію та Рутенію. Додають 0,2 мл 0,25 моль/л ЕДТА при температурі 50-60 °С, додають 0,5 мл 19 моль/л H_3PO_4 , 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л 5НІК та доводять дистильованою водою до 5 мл. На протязі 1 хвилини проводять екстракцію з 5 мл суміші органічних розчинників толуен : дихлоретан у співвідношенні (3:2). Екстракт відділяють, центрифугують та вимірюють оптичну густину на спектрофотометрі ($\lambda_{\text{опт.}} = 566,2$ нм, $l = 0,5$ см) відносно екстракту нульового розчину (без Осмію). Вміст Осмію визначають за калібрувальним графіком, побудованим за ідентичних умов.

Методика апробована при визначенні Осмію в присутності Рутенію в модельних розчинах. Результати наведені у (табл. 2).

Таблиця 2. Результати визначення Осмію в присутності Рутенію в модельних розчинах ($n = 5$; $P = 0,95$)

Введено Os, Ru	Знайдено Os, мкг	
	$X_{\text{сер.}} \pm \Delta X$	S_r
3,8 мкг Os 1,01 мкг Ru	$3,82 \pm 0,04$	0,03
3,8 мкг Os 2,02 мкг Ru	$3,8 \pm 0,06$	0,05
7,6 мкг Os 2,02 мкг Ru	$7,57 \pm 0,08$	0,06
3,8 мкг Os 4,04 мкг Ru	$3,79 \pm 0,06$	0,05

Отримані результати дають можливість стверджувати, що визначення платинових металів (Осмію (IV) в присутності Рутенію (III)) з поліметиновим барвником утворює стійкий іонний асоціат, котрий відекстраговується сумішами органічних розчинників і має високе значення молярного коефіцієнту світлопоглинання ($\varepsilon = (1,53 - 2,66) \cdot 10^5$ л/моль·см⁻¹), що слугує ефективним органічним реагентом для визначення.

Література

1. Буслаєва Т. М. Платиновые металлы и их роль в современном обществе / СОЖ- 1999. – № 11. – С. 45 - 49.
2. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Ю. А. Золотов, Г. М. Варшал, В. М. Иванов. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 592с.
3. Гурьев Р.Ф., Трутнева Л.М., Савин С.Б., Чалисова Н.Н. Реакционноспособная форма рутения в реакциях с азороданинами / Журн. аналит. химии. – 1984. – Т. 39, № 9. – С. 1653-1657.
4. Бабайцева Т.В., Фадеева В.И. Экстракция комплексных соединений рутения с 1,10-фенантролином и роданид-ионом / Журн. аналит. химии. – 1981. – Т. 36, № 2. – С. 518-521.
5. Бакырджиева В.К., Иванов Н.А. Экстракция тиоцианатных комплексов рутения ди(2-этилгексил)амином и ее аналитическое применение / Журн. аналит. химии. – 1989. – Т. 34, № 5. – С. 899-905.
6. Буслаева Т. М., С. А. Симанова Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных растворах рутений, осмий / Координац. химия – 2000. – Т. 26, № 6. – С. 403-411.
7. Москвин Л. Н., Шматко А. Г. Кинетика реакций замещения лигандов в $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ и $[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$ в растворах HCl / Журн. неорган. химии. – 1988. – Т. 33, №5. – С. 1229-1234.
8. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж. А., и Хачатрян А.Г. Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств осмия (IV) тиазиновым красителем триметилтионином / Химический журнал Армении - 2001.- Т. 54, № 3-4. – С. 56-60.
9. Пилипенко А.Т., Серета И.П. Фотометрическое определение рутения и осмия при помощи селеномочевины без их разделения / Журн. аналит. химии. – 1961. – Т. 26, № 1. – С. 73-77.
10. Marczenko Z., Balcerzar M. Extractive separation and spectrophotometric determination of osmium and ruthenium as thiocyanate complexes / Analyt. Chim. Acta. – 1979. – V. 109, №1. – P. 123-127.
11. Marczenko Z., Balcerzar M., Kus S. Spectrophotometric determination of ruthenium and osmium / Talanta – 1980. – V. 27, № 12. – P. 1087-1089.
12. Иванов В.М., Фигуровская В.Н., Чжао Чжун. Аналитические аспекты комплексообразования рутения (IV) и осмия (IV) с 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диетиламинофенолом /

- Вест. Моск. ун-та химия. - 1995. - Т. 36, № 3. - С. 240-245.
13. Balcerzar M., Swiecicka E. Rapid simultaneous determination of ruthenium and osmium in aqueous solutions of their tetroxides by second-order derivative spectrophotometry / *Analyt. Chim. Acta.* - 1997. - V. 29, № 1 - 3. - P.53-57.
 14. Balcerzac M., Swiecicka E. Determination of ruthenium and in each other's presence in chloride solutions by direct and third-order derivative spectrophotometry / *Talanta* - 1996. - V. 43, №3. - P. 471-478.
 15. Кормош Ж. О. Утворення, екстракція та аналітичне застосування іонних асоціатів Вольфраму (VI) та Ренію (VII) з ціаніновими барвниками : автореф. дис. на здобуття ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.02 "Аналітична хімія" / Ж. О. Кормош. - Одеса, 1999. - 35 с.
 16. Геокчян Н. О. А. А. Егиазарян, Дж. А. Микаелян, А. Г. Хачатрян Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств осмия (IV) трифенилметановым красителем - метиловым зеленым / *Хим. журн. Армении.* - 1999. - Т. 52, № 4. - С. 10-15.
 17. Кормош Ж. О., С. І. Корольчук, Я. Р. Базель Комплексоутворення та екстракція Os (IV) з основним барвником - астрафлосином / *Наук. вісн. Ужгород. нац. ун-ту: Серія "Хімія".* - 2006. - № 16. - С. 58-60.
 18. Кормош Ж. О., С. І. Корольчук Нова аналітична форма для фотометричного визначення Осмію / *Методи и объекты химического анализа.* - 2007. - Т. 2, № 2. - С. 182-185.
 19. Райхард К. Растворители и эффекты среды в органической химии / М. : Мир, 1991. - 763 с.
 20. Кормош Ж.О., Базель Я.Р. Синергетичні та антагоністичні ефекти при екстракції іонних асоціатів Ренію(VII) / *Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки: Серія "Хімічні науки".* - 2006. - № 4. - С. 141-146.
 21. Гинзбург С. И., Езерская Н. А., Прокофьева И. В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. - М. : Наука, 1972. - 613 с.
 22. Шленская В.И., Бирюков А.А., Кадомцева В.М. Хлоридные комплексы рутения (IV) в растворах / *Журн. неорганической химии.* - 1972. - Т. 17, № 4. - С. 1104-1110.
 23. Большаков К.А., Сеницын Н.М., Борисов В.В., Ефанов В.И., Пантюхина Н.А. Экстракция хлоридных комплексов рутения (III) из солянокислых растворов / *Уч. зап. МИХТХТ им. М.В.Ломоносова.*-1970. - Т. 1, №2. - С. 35-41.
 24. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов / - М. : Химия, 1988. - 544 с.
 25. Басова Е.М., Бондарева Л.Г., Иванов В.М. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования платиновых металлов ЭДТА / *Вест. Моск. ун-та.* - 1991- Т. 32, №5. - С. 491-496.
 26. Межаруп Г.П., Куницкая И.С., Янсон Э.Ю. Использование реакции этилендиаминтетраацетата рутения (III) с дитиокарбонными кислотами для раздельного спектрофотометрического определения рутения и палладия / *Журн. аналит. химии.* - 1986. - Т. 31, №1. - С. 99-103.

EXTRACTION-SPECTROFOTOMETRIC DETERMINATION OF OSMIUM(IV) IN AT THE PRESENCE OF RUTHENIUM(III)

Kormosh Zh.O., Korolchuk S.I., Bazel Y.R., Savchuk T.I., Slivka N.Y.

The optimum conditions of formation and extraction of ion associates (IA) of osmium (IV) and ruthenium (III) with basic dye 1,3,3-trimethyl-5-nitro-2-[3-(1",3",3"-trimehyll-2"-indoliniden)-proyini]-3"H-indolium chloride (5NIC) by the mixtures of organic solvent were investigated. The new, simple and highly sensitive method of spectrophotometric determination of osmium (IV) in the presence of ruthenium (III) is developed.