

УДК 542.61;543.94

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ТА ЕКСТРАКЦІЯ Os(IV) З ОСНОВНИМ БАРВНИКОМ - АСТРАФЛОКСИНОМ

¹Кормош Ж.О., ¹Корольчук С.І., ^{2,3}Базель Я.Р.

¹ – Волинський державний університет ім. Лесі Українки, пр.Волі, 13, м.Луцьк

² – Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, м.Ужгород

³ – Університет П.Й.Шафарика, вул. Мойзесова, 11, м. Кошіце, Словачія

Для визначення мікрокількостей Осмію найбільш часто застосовують спектрофотометричні методи. Найбільш чутливим серед яких є визначення Осмію з 1,5-дифенілкарбогідразидом [1]. Екстракція Осмію у вигляді іонних асоціатів (ІА) вивчена досить мало. В роботах [2, 3] наведені методи визначення з тіазиновими, трифенілметановими, родаміновими барвниками. Проте, ці барвники далеко не задовільняють всіх вимог щодо селективності та чутливості методик [4]. Поліметинові барвники для визначення Осмію у вигляді іонних асоціатів раніше не застосовувались.

Метою нашої роботи – є дослідження умов утворення та екстракції ІА Осмію з поліметиновим барвником – астрафлосином (АФ).

Експериментальна частина

Стандартний розчин Осмію⁻ готували розчиненням точної наважки $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ в 5 М хлоридній кислоті з додаванням відновника з метою переведення Os(VI) у Осмію (IV) згідно [2]. В подальшому поступали, як описано у роботах [5,6]. Концентрацію Осмію (IV) встановлювали титриметричним методом [1]. Робочі $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, розчини готували послідовним розведенням 0,01 моль/л розчином хлоридної кислоти вихідного в день експерименту.

Використовували $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчин барвника АФ, який готували шляхом розчинення його точної наважки.

Як екстрагенти використовували органічні розчинники марки "х.ч."

Спектри поглинання реєстрували на спектрофотометрі СФ-2000, значення рН

контролювали на іонометрі И-160М зі скляним ЭС-10603 та хлорсрібним ЭСР-10103 електродами.

Результати та їх обговорення

Необхідною умовою ефективного аналітичного використання екстракційно-фотометричних методів визначення елементів за допомогою основних барвників є селективна екстракція ІА елемента при мінімальному вилученні простої солі барвника. Часто екстракція як ІА, так і простої солі барвника залежить від тих самих факторів: кислотності середовища, природи і концентрації ацидоліганда, барвника, іонної сили розчину, розчинника, природа екстрагента. При дослідженні різних органічних розчинників для екстракції ІА Осмію (IV) з АФ виявилось, що неполярні (ІР) розчинники не вилучають останні, а полярні (АР) в значній мірі вилучають також прості солі реагента. В роботі [4] описані деякі прийоми, які можуть

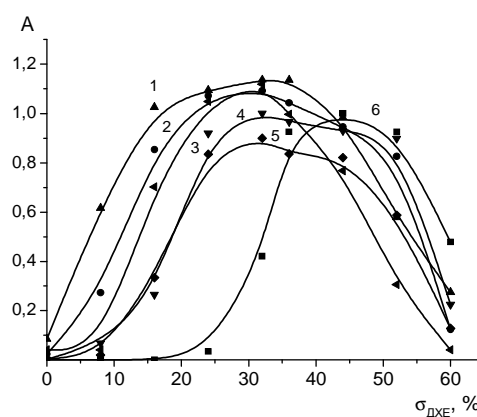


Рис. 1. Залежність оптичної густини екстрактів ІА Осмію від вмісту дихлоретану у екстрагенті; 1 – бензен, 2 – о-ксилен, 3 – м-

ксилен, 4 – толуен, 5 – тетрахлокарбон, 6 – гексан.

покращити екстракцію ІА: використання сумішей розчинників різної природи (ІР та АР), використання висоловачів та ін. Однак, в першому випадку, слід враховувати значний сигнал “холостої проби”.

Як видно з рис. 1 ІА Осмію практично не вилучається індивідуальними органічними розчинниками, але добре вилучається їх сумішами.

В другому випадку необхідно підібрати відповідний електроліт, за допомогою якого створюємо іонну силу розчину, а, також, регулюємо концентрацію лігандів.

Як видно з рис. 2 ІА Осмію вилучається в широких межах концентрацій хлорид-іонів. Це пов'язано з тим, що аніонний хлоридний комплекс, який утворюється при відновленні Os(VI) до Os(IV) є стійким.

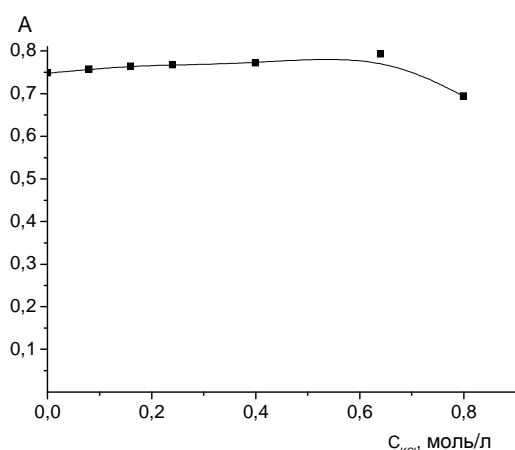


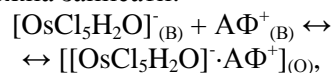
Рис. 2. Залежність оптичної густини екстрактів ІА Осмію від концентрації КСІ

На процес комплексоутворення та екстракції ІА за участю основних барвників [4] часто впливає природа та концентрація кислот. Нами було досліджено вплив природи та концентрації різних неорганічних кислот. Кращі результати отримали при використанні ортофосфорної кислоти в межах концентрацій 1 - 5 моль/л.

Дослідження впливу концентрації АФ показало, що ІА Осмію добре вилучається при концентрації останнього в межах $(0,8 - 1,6) \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Різними спектрофотометричними методами (ізомольярних серій, зміщення рівноваги, Асмуса) досліджено склад ІА, що вилучається, Встановлено, що співвідношення Осмію до АФ становить 1:1.

На основі одержаних даних та даних робіт [5, 6] процес утворення та екстракції ІА Осмію можна записати:



Методом повторних екстракцій встановлено, що для практично повної екстракції іонного асоціату достатньо однієї екстракції на протязі 1 хв, ступінь вилучення $R = 87,9 - 95,9 \%$.

Іонний асоціат Осмію (IV) з АФ стійкий на протязі більше 48 годин.

Таблиця 1

Спектрофотометричні характеристики екстрактів ІА Осмію

Екстрагент	λ_{max} , нм	ϵ , 10^4	A_R/A_X	R, %
Толуен	563,0	15,62	9,86	87,9
о-Ксилен	562,2	15,03	5,72	95,9
м-Ксилен	561,4	16,41	6,27	89,3
Гексан	558,1	9,80	5,81	78,9
CCl_4	561,4	15,26	2,97	98,9
Бензен	563,0	15,03	6,23	88,0

Таблиця 2

Результати визначення Осмію у модельних розчинах ($n = 5$, $P = 0,95$)

Знайдено Os, мкг			ϵ , %
За розробленою методикою		Істинне значення, мкг	
$\bar{X} \pm \Delta \bar{X}$	S_r		
$0,72 \pm 0,01$	0,05	0,74	2,70
$1,15 \pm 0,01$	0,05	1,14	0,89
$1,55 \pm 0,01$	0,09	1,52	1,97
$1,88 \pm 0,01$	0,05	1,90	1,05

В оптимальних умовах утворення та екстракції ІА Осмію досліджені молекулярні спектри світлопоглинання екстрактів, вони є ідентичними з молекулярними спектрами самого барвника. Це дає нам змогу вважати, що барвник входить до ІА в катіонній однозарядній формі.

Із одержаних спектрів світлопоглинання екстрактів розраховані характеристики ІА λ_{\max} , ϵ , R %, які наведені в табл. 1.

На основі отриманих результатів розроблено методику екстракційно-фотометричну визначення Осмію(IV), апробовано при його визначенні в модельних розчинах. Результати наведені в табл. 2.

Методика визначення Осмію. В пробірці із притертими корками вносять пробу, що містить 0,76 – 3,42 мкг Осмію, додають 0,2 мл 4 моль/л КСІ, 0,8 мл 19 моль/л H_3PO_4 , 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М АФ, доводять дистильованою водою до 5 мл і екстрагують 5 мл суміші толуен:дихлоретан (4:1) на протязі 1 хв. Екстракт відділяють, центрифугують та вимірюють оптичну густину на спектрофотометрі СФ-2000 ($\lambda_{\text{опт.}} = 563,0$ нм, $l = 0,5$ см). Вміст Осмію визначають за калібрувальним графіком, побудованим за ідентичних умов.

Робота виконана при частковій підтримці Міністерства освіти і науки України (грант № М/177-2006) та Словацької Республіки (грант № APVV SK-UA-00806)

Література

1. Гинзбург С.И., Езерская Н.А. и др. Аналитическая химия платиновых металлов.- М.:Наука,1972.-613с.
2. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж. А., и Хачатрян А.Г. Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств осмия (IV) трифенилметановым красителем - метиловым зеленым// Химический журнал Армении.- 1999. -Т.52, №4. -С.10-15.
3. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж. А., и Хачатрян А.Г. Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств осмия (IV) тиазинным красителем триметилтионином //Химический журнал Армении.- 2001.-Т.54, №3-4.- С.56-60.
4. Базель Я. Р. Іонні асоціати ацидокомплексів металів з поліметиновими барвниками у фотометричному аналізі та іонометрії //Автореф.дис...докт.хім.наук. Київ, 2000.-40 с.
5. 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. неорг.химии. - 1988. - Т.33, № 5. - С.1229-1234.
6. Буслаева Т.М., Симанова С.А. Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных растворах. Рутений, Осмий // Координац.химия. - 2000. - Т.26, № 6. - С.403-411.

COMPLEXFORMATION AND EXTRACTION OF Os(IV) WITH BASIC DYES – ASTRAPHLOXYN

Kormosh Zh.O., Korolchuk S.I., Bazel Ya.R.

The conditions of a complexformation and an extraction of ion pair of Os(IV) with basic dyes has been studied and optimized. A new procedure of extraction-photometry determination of Osmium in model mixture has been developed.