

УДК 543.064

2-(4'-ДИЕТИЛАМІНОСТИРИЛ)-1,3,3-ТРИМЕТИЛ-6-НІТРО-ІНДОЛІУ ХЛОРИД – ЕФЕКТИВНИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ РЕНІУ

¹Кормош Ж.О., ²Базель Я.Р., ¹Подобайло О.В., ¹Корольчук С.І.

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

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

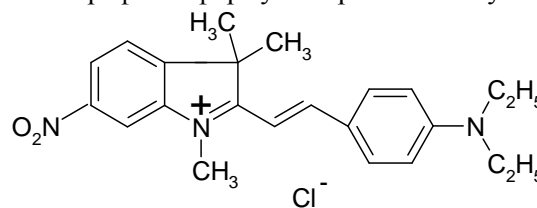
Відомо, що для визначення мікрокілностей Ренію найчастіше використовують екстракційно-фотометричні методи, що базуються на утворенні та екстракції його йонних асоціатів (ЙА) з основними барвниками (ОБ) [1-4]. Важливіші хіміко-аналітичні характеристики кращих методів визначення Ренію з ОБ наведено в табл. 1.

Метою даної роботи є вивчення взаємодії та екстракції перренат-іонів з основним барвником 2-(4'-диетиламіностирил)-1,3,3-триметил-6-нітро-індолію хлоридом (ДЕАНС).

Експериментальна частина

В роботі використовували $1 \cdot 10^{-2}$ М розчин Re(VII), який готували розчиненням точної наважки солі NaReO_4 марки "х.ч." у

бідистильованій воді. Розчини меншої концентрації готували розведенням вихідного в день експерименту. Для створення йонної сили розчину використовували 4,4 моль/л розчин $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчини барвника готували з точної наважки його хлоридної солі. Графічна формула барвника наступна:



Кислотність середовища контролювали за допомогою йономіра И-160 М зі скляним електродом ЭС-10603/7; як електрод порівняння використовували хлорсрібний

Таблиця 1. Порівняльна характеристика екстракційно-фотометричних методів визначення мікрокілностей Ренію з деякими ОБ [5].

Реагент	pH	Екстрагент	λ_{max} , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	C_{min} , мкг/мл	Заважають визначенню
Кристалічний фіолетовий	3-4	толуол	610	12,0	0,008	MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , NO_3^- , AuCl_4^- , ClO_4^- , I, SCN^-
Метилловий фіолетовий	3,5-5	толуол	600	3,95	0,023	CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} , NO_3^- , Tl(III), I, MoO_4^{2-}
Вікторія голуба	7	бензол	610	11,0	0,008	WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , ClO_4^- , I, SCN^- , NO_3^- , ClO_3^-
Астразон фіалковий	1-10	толуол:дихлоретан (1:1)	565	10,5	0,002	ClO_4^- , SCN^-
Базакріл брильянтовий червоний	1-10	толуол:дихлоретан (1:1)	552	9,3	0,003	ClO_4^- , SCN^-
5-Нітроіндоластирил	0,5-9	толуол:дихлоретан (2:3)	595	11,0	0,002	ClO_4^- , I

електрод. Оптичну густину реєстрували фотоколориметром КФК-2МП, а електронні спектри поглинання – спектрофотометром СФ-2000. Наважки готували за допомогою електронних ваг WPA 180/С.

Методика експерименту аналогічна описаній у роботі [5].

Результати та їх обговорення

Необхідною умовою ефективного аналітичного використання екстракційно-фотометричних методів визначення елементів за допомогою основних барвників є селективна екстракція ЙА елементу при мінімальному вилученні простої солі барвника. Часто екстракція як ЙА, так і простої солі барвника залежить від тих самих факторів: кислотності середовища, природи і концентрації ацидоліганда, барвника, йонної сили розчину, природи екстрагента тощо. При дослідженні різних органічних розчинників для екстракції ЙА Ренію з ДЕАНС виявилось, що неполярні (IP) розчинники не вилучають останні, а полярні (AP) в значній мірі вилучають також прості солі реагента. В роботі [5] описані деякі прийоми, які можуть покращити екстракцію ЙА Ренію: використання сумішей розчинників різної природи (IP та AP), введення висоловачів та ін. Однак, в першому випадку, слід враховувати значний сигнал “холостої проби”, а в другому – буває складно підібрати відповідний електроліт. Як висоловач нами вибраний амоній сульфат (добра розчинність у воді), а як екстрагент – толуол. Даний розчинник вилучає ЙА Ренію з ДЕАНС в незначній мірі з розчинів з низьким значенням йонної сили. Однак, при введенні значних кількостей амоній сульфату спостерігається значне покращення екстракції ІА Ренію (рис. 1).

Відомо, що чутливість екстракційної реакції можна значно підвищити шляхом використання сумішей органічних розчинників [6]. Це підтвердилося і в нашому випадку: при введенні до складу екстрагента бутилацетату вилучення ЙА Ренію суттєво покращується (рис. 2). Максимальне вилучення ЙА спостерігається при концентрації амоній сульфату 2,0 - 2,2 моль/л.

Як видно з рис. 3, насичення настає при концентрації ДЕАНС понад $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Обробивши даний графік методом зсуву рівноваги і побудувавши залежність

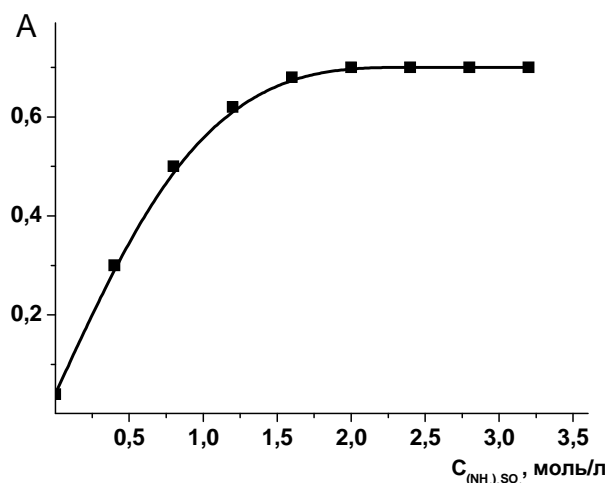


Рис. 1. Залежність оптичної густини толуольних екстрактів ІА Ренію з ДЕАНС від концентрації амоній сульфату: $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л ReO_4^- ; $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л ДЕАНС; $l=0,5$ см; $\lambda = 540$ нм.

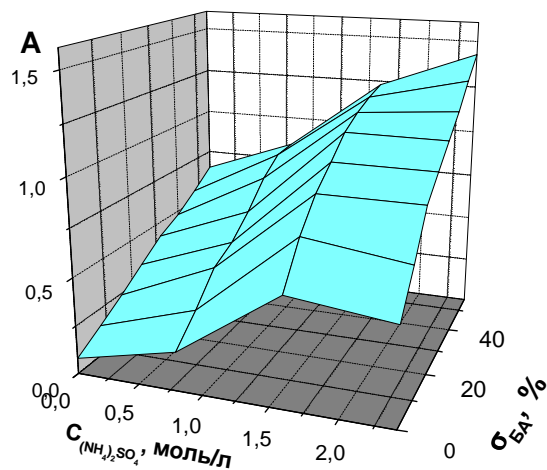


Рис. 2. Залежність оптичної густини екстрактів ЙА Ренію від концентрації висоловача та складу екстрагента: $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л ReO_4^- ; $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л ДЕАНС; $l=0,3$ см; $\lambda = 575,2$ нм.

Таблиця 2. Результати визначення Ренію у легованих зразках ТБЛ (n=7; P=0,95)

Зразок, №	Наважка, г	Знайдено Ренію, мкг			
		За розробленою методикою		За відомою методикою [5]	
		$\bar{X} \pm \Delta \bar{X}$	S_r	\bar{X}	S_r
253	0,2920	1,50±0,03	0,020	1,52	0,041
255	0,1001	5,09±0,13	0,029	5,10	0,034

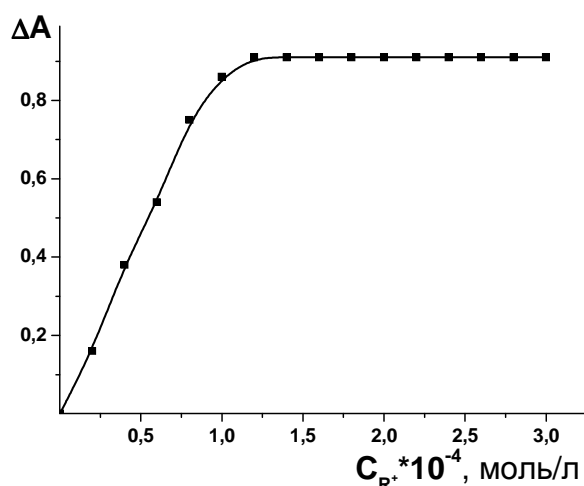
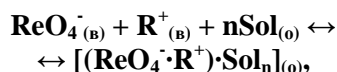


Рис. 3. Залежність оптичної густини екстрактів йоду Ренію з ДЕАНС від концентрації барвника; екстрагент – толуол:бутилацетат (3:2); $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л ReO_4^- ; 2 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $l = 0,3$ см; $\lambda = 575,2$ нм.

на основі одержаних даних у білогарифмічних координатах: $\lg \frac{A}{A_{\text{max}} - A}$ від

$\lg C_{\text{ДЕАНС}}$ визначили склад комплексу, що екстрагується. В даних умовах екстрагується йод Ренію з ДЕАНС складу 1:1. Аналогічні дані одержані при дослідженні складу йоду методом ізомольної серії.

Рівняння утворення та екстракції йоду Ренію можна записати як:



де Sol - молекула органічного розчинника.

В оптимальних умовах екстракції йоду Ренію вилучається на 89,8 %, коефіцієнт розподілу $D = 8,8$, молярний коефіцієнт світлопоглинання досягає значення $\varepsilon = 1,1 \cdot 10^5$.

Оскільки, даний йод добре вилучається, а сигнал “холостої” проби практично відсутній, то він може бути ефективною аналітичною формою при екстракційно-фотометричному визначенні Ренію.

В оптимальних умовах комплексоутворення та екстракції побудований калібрувальний графік; закон Бера виконується до 2,4 мкг/мл Ренію.

Методика визначення Ренію: у градуйовані пробірки з притертими корками вносять 0,02 – 11,17 мкг Ренію, 1 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину ДЕАНС, 2,5 мл 4 моль/л розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, і доводять об'єм дистильованою водою до 5 мл. Додають 5 мл суміші толуол:бутилацетат (3:2) і екстрагують на протязі 60 секунд. Екстракти відділяють, центрифугують і вимірюють оптичну густину у кюветах з товщиною шару 0,3 см при $\lambda_{\text{еф.}} = 575,2$ нм за допомогою спектрофотометра. Вміст Ренію визначають за калібрувальним графіком, побудованим за аналогічних умов.

При використанні даної методики не заважають визначенню Ренію 3000-5000 кратні кількості сульфат-іонів, йонів лужних металів та бору. Чутливість визначення Ренію за розробленою методикою складає 0,002 мкг/мл. Хіміко-аналітичні характеристики розробленої нами методики екстракційно-фотометричного визначення Ренію не поступаються кращим відомим аналогам.

За розробленою нами методикою було проведено визначення Ренію у легованих

зразках ТБЛ № 253 та № 255. Паралельно проведено визначення Ренію за відомою методикою [5]. Одержані результати наведені в табл. 2, звідки можемо бачити, що розроблена нами методика екстракційно-фотометричного визначення Ренію за метрологічними характеристиками переважає відому методику.

Висновки

Встановлено, що Ренію з барвником ДЕАНС утворює йонний асоціат складу 1:1, який добре вилучається сумішшю толуолу з бутилацетатом (3:2) в присутності висолувача (2,0 – 2,2 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). В оптимальних умовах комплексоутворення та екстракції молярний коефіцієнт світлопоглинання досягає значення $\epsilon = 1,1 \cdot 10^5$, ступінь вилучення $R = 89,8 \%$, коефіцієнт розподілу $D = 8,8$. Розроблена нова методика екстракційно-фотометричного визначення Ренію, яка апробована при аналізі легованих зразків тетраборату літію і характеризується відмінними метрологічними параметрами.

Література

1. Борисова Л.В., Ермакова А.Н. Аналитическая химия рения. - М.: Наука. 1974. –319 с.
2. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии.-М.: Химия, 1983.-224 с.
3. Лям Нгок Тху. Экстракционно-фотометрическое определение микроколичеств рения в присутствии больших количеств молибдена с помощью бриллиантового зеленого и бромтриоксibenзола // Укр.хим.журн.-1991.-Т.57, №1.-С.67-70.
4. Кормош Ж.О. Утворення, екстракція та аналітичне застосування йонних асоціатів вольфраму (VI) та ренію (VII) з ціаніновими барвниками. Автореф.дис...канд.хім.наук: 02.00.02 / ФХІ НАН України – Одеса, 2000. - 20 с.
5. Кормош Ж.А., Базель Я.Р. Экстракция оксианионов основными полиметиновыми красителями из водных и водно-органических сред. Экстракционно-фотометрическое определение рения (VII) и вольфрама (VI) // Журн.аналит.химии.-1999.-Т.54, №7. -С.690-694.
6. Базель Я.Р. Іонні асоціати ацидокомплексів металів з поліметиновими барвниками у фотометричному аналізі та іонометрії// Автореф. дис. ... докт.хім.наук. Київ. 2000. – 40 с.

A 2-(4'-DIETHYLAMINOSTYRYL)-1,3,3-TRIMETHYL-6-NITRO-INDOLINIUM CHLORIDE IS AN EFFECTIVE REAGENT FOR EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF RHENIUM

¹Kormosh Zh.O., ²Bazel Ya.R., ¹Podobaylo O.V., ¹Korolchuk S.I.

¹ - Lesi Ukrainky Volin State University, Voli av.,13, Lutsk, 43009, Ukraine

² – Nationale University of Uzhgorod, Pidgirnaya str., 46, Uzhgorod, 88000, Ukraine

The conditions of a complex-formation and an extraction of ion pair of Rhenium (VII) with 2-(4'-diethylaminostyryl)-1,3,3-trimethyl-6-nitro-indolinium chloride has been studied and optimized. A new procedure of extraction-photometry determination of Rhenium in doped samples of lithium tetraborate has been developed.