

УДК 542.61 + 535.2 + 546.94 + 547.86 + 668.814

Н.О. ГЕОКЧЯН, А.А. ЕГИАЗАРЯН, Дж.А. МИКАЕЛЯН, А.Г. ХАЧАТРЯН

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРОСМИАТА (IV) С ТИАЗИНОВЫМ КРАСИТЕЛЕМ ДИМЕТИЛТИОНИНОМ

Изучено взаимодействие хлоридного анионного комплекса осмия (IV) с органическим основным красителем тиазинового ряда диметилтионином (Азур I).

Образующийся ионный ассоциат экстрагируется бинарной смесью дихлорэтан-четырёххлористый углерод (9:1).

Максимум светопоглощения наблюдается при длине волны 650 нм. Оптимальная кислотность водной фазы – pH 3,0 по соляной кислоте. Оптимальная концентрация красителя обеспечивается добавлением 1,2–1,8 мл 0,05%-ного раствора. Диапазон определяемых содержаний осмия (IV) составляет 2,5–56,6 мкг в 10 мл водной фазы. Кажущийся молярный коэффициент светопоглощения органических экстрактов осмия (IV) диметилтионина $\epsilon(650) = 1,98 \cdot 10^4$ моль⁻¹·л·см⁻¹.

Молярное соотношение катиона диметилтионина к гексахлоросмиату (IV) в образующемся ионном ассоциате равно 2:1.

Органический основной краситель диметилтионин является представителем красителей тиазинового ряда. Ранее указанный краситель был использован для определения микрограммовых количеств золота (III) в солянокислой и сернокислой средах [1,2]. Из тиазиновых красителей для определения микроколичеств осмия были применены ранее метиленовый голубой [3] и толуидиновый голубой [4]. Известна также работа, в которой описано определение осмия в виде роданидного анионного комплекса с использованием метиленового синего [5]. Образующийся ионный ассоциат отделяется в виде осадка, который флотируется из водного раствора толуолом, далее растворяется в ацетоне, после чего измеряют оптическую плотность полученных ацетоновых растворов. К сожалению, данный метод имеет определенные недостатки и ограничения, которые более подробно рассмотрены в [3].

Настоящее исследование посвящено разработке экстракционно-абсорбциометрического метода определения микроколичеств осмия диметилтионином, который для этой цели используется нами впервые.

Экспериментальная часть. Стандартный запасной раствор осмия (IV) хлористоводородной кислоты $H_2[OsCl_6]$ готовили по методике, описанной в [3], а водный раствор диметилтионина – растворением точной навески препарата красителя квалификации «для микроскопии» в теплой дистиллированной воде. Использовали органические растворители квалификации ч.д.а. и х.ч. (дихлорэтан квалификации ч.) без дополнительной очистки.

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

В качестве экстрагентов были использованы представители различных классов органических растворителей и их бинарные смеси. Наиболее эффективным экстрагентом для извлечения ионного ассоциата гексахлоросмиата (IV) диметилтионина оказалась бинарная смесь дихлорэтан-четырёххлористый углерод в объёмном соотношении 9:1. Объём водной фазы составлял 10 мл, органической – 5 мл.

Были сняты спектры поглощения органических экстрактов ионного ассоциата, «холостых» экстрактов и водного раствора диметилтионина. Во всех трех случаях максимум на спектрах поглощения наблюдается при одной и той же длине волны – 650 нм.

Ионный ассоциат гексахлоросмиата (IV) диметилтионина экстрагируется из водных фаз с кислотностью рН 4,0–3,0 по соляной кислоте (степень извлечения максимальна при рН 3,0). Количественное извлечение тройного комплексного соединения осмия (IV) имеет место в интервале концентраций реагента-красителя, обеспечиваемом добавлением 1,2–1,8 мл 0,05%-ного раствора диметилтионина.

Методом повторных экстракций установлено, что для практически количественного извлечения ионного ассоциата гексахлоросмиата (IV) диметилтионина достаточно однократного экстрагирования в течение одной минуты (при этом степень извлечения $R = 96,4\%$).

Оптическая плотность экстрактов ионного ассоциата гексахлоросмиата (IV) остается неизменной в течение 20 часов.

В найденных оптимальных для образования и экстракции гексахлоросмиата (IV) диметилтионина условиях при эффективной длине волны 650 нм подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается в интервале содержания осмия 2,5–56,6 мкг в 10 мл водной фазы. Из данных градуировочного графика было рассчитано значение молярного коэффициента поглощения $\epsilon(650) = 1,98 \cdot 10^4 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$. Предел обнаружения $C_{\text{мин}}(0,95) = 0,165 \text{ мкг/мл}$ рассчитан по 3s-критерию.

Молярное отношение компонентов в образующемся ионном ассоциате гексахлоросмиата (IV) диметилтионина установлено методом прямой линии Асмуса.

Кривые зависимости $1/V_R^n = f(1/m_A)$ прямолинейны только при $n = 2$, что свидетельствует о указанных условиях гексахлоросмиат (IV) взаимодействует с катионом диметилтионина в молярном соотношении 1:2.

В оптимальных условиях было изучено влияние большого числа посторонних и сопутствующих ионов на экстракцию ионного ассоциата гексахлоросмиата (IV) диметилтионином. Выявлено, что определению микрограммовых количеств осмия (IV) мешают золото (III), платина (IV), палладий (II).

На основании полученных экспериментальных данных разработан экстракционно-абсорбциометрический метод определения осмия в катализаторах на основе оксида алюминия.

Метод определения. Навеску тонкоизмельченного образца носителя катализатора (0,5–1,0 г) переносят в коническую колбу емкостью 100–200 мл, смачивают 5–6 мл дистиллированной воды, добавляют 10–15 мл разбав-

ленной (1:5) соляной кислоты, приливают 5–10 капель концентрированной азотной кислоты, покрывают стеклянной воронкой. После прекращения бурной реакции раствор выпаривают на водяной бане до влажных солей. Добавляют к влажному остатку 10мл соляной кислоты с рН 3,0 и выпаривают до минимального объема 5–8мл. Эту операцию повторяют еще 2–3 раза для денитрации раствора. Под конец упаривают раствор до влажных солей. Добавляют 20–30мл соляной кислоты с рН 3,0 и отфильтровывают в мерную колбу, доводя объем до метки 50мл тем же раствором соляной кислоты.

Аликвотную часть полученного раствора переносят в делительную воронку, добавляют раствор, содержащий известное количество осмия (IV), а также 1,2мл 0,05%-ного раствора красителя и обеспечивают оптимальную кислотность водной фазы, доводя объем до 10,0мл при помощи соляной кислоты с рН 3,0. Добавляют 5,0мл смеси дихлорэтан–четырехлористый углерод (9:1) и встряхивают в течение 1 минуты. После разделения фаз измеряют оптическую плотность органического экстракта при длине волны 650нм ($b = 0,5\text{см}$).

Содержание осмия (IV) определяют из данных градуировочной кривой по методу добавок. Полученные данные приведены в таблице.

Статистическая обработка результатов определения осмия (IV)

Введено Os (IV), мкг/мл	Найдено Os (IV), мкг/мл	$S = \sqrt{\sum (A_i - \bar{A})^2 / (n-1)}$	Коэффициент вариации, $\omega = 100\% \cdot S / \bar{A}$	Доверительный интервал, $\bar{A} \pm t_n \cdot S / \sqrt{n}$
A	\bar{A}			
0,260 0,270 0,265 0,265 0,263	0,265	0,0037	1,4	$0,265 \pm 0,0046$

Кафедра аналитической химии

Поступила 29.04.2001

ЛИТЕРАТУРА

1. Тараян В.М., Микаелян Дж.А. – Арм.хим.ж., 1969, т.22, No 4, с.308–311.
2. Тараян В.М., Микаелян Дж.А. – Арм.хим.ж., 1970, т.23, No 4, с.338–342.
3. Геокчян Н.О., Егназарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. – Ученые записки ЕГУ, 1999, No 2, с.126–128.
4. Геокчян Н.О., Егназарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. – Докл. НАН Армении, 2000, т.100, No2, с.152–158.
5. Marczenko Z., Uscinska J. – Anal.Chim.Acta, 1981, v.123, p.271–277.

ՕՍՄԻՈՒՄԻ(IV) ԶԼՈՐԻԴԱՅԻՆ ԱՆԻՈՆԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԹԻԱԶԻՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ ԴԻՄԵԹԻԼԹԻՈՆԻՆԻ ՀԵՏ

Ա մ փ ո փ ո մ

Հետազոտվել է օսմիումի(IV) քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը թիազինային շարքի ներկանյութ հանդիսացող դիմեթիլթիոնինի հետ: Առաջացող միացությունը լուծահանվում է դիքլորէթան-քառաքլորածխածին (9:1) բինար խառնուրդով: Ինչպես ներկանյութի ջրային լուծույթների, այնպես էլ միացության և «կույր» էքստրակտների առավելագույն լուսակլանումը դիտվում է միևնույն ալիքի տակ՝ $\lambda = 650 \text{ նմ}$:

Օպտիմալ թթվության պայմաններում (рН 3,0 ըստ աղաթթվի) օսմիումը (IV) գործնականորեն քանակապես ($R = 96,4\%$) լուծահանվում է օրգանական ֆազ մեկ ըուպե տևողությամբ միանվագ էքստրակցիայի արդյունքում:

Ներկանյութի օպտիմալ քանակն ապահովվում է 1,2–1,8 մլ 0,05%-ոց լուծույթի ավելացմամբ: Գունավոր իոնական ասոցիատի օրգանական էքստրակտները ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկվում են 10,0 մլ ջրային ֆազում 2,5–56,6 մկգ օսմիում պարունակելու դեպքում:

Աստիճանավորման կորի արդյունքներից հաշվարկված լուսակլանման թվացող մոլային գործակցի միջին արժեքը հավասար է $1,98 \cdot 10^4 \text{ Լ մոլ}^{-1} \text{ սմ}^{-1}$:

Հեքսաքլորօսմիատի (IV) և դիմեթիլթիոնինի կատիոնի միջև մոլային հարաբերությունը գոյացող իոնական ասոցիատում 1:2 է:

Ուսումնասիրվել է խանգարիչ և ուղեկցող մի շարք իոնների ազդեցությունը դիմեթիլթիոնինով օսմիումի (IV) որոշման վրա: Մշակվել է օրգանական սինթեզի կատալիզատորներում օսմիումի (IV) որոշման զգայուն և հուսալի էքստրակցիոն-աբսորբցիոնետրական եղանակ:

N.O. GEOKCHIAN, A.A. EGHIAZARIAN, J.A. MICKAELIAN, H.G. KHACHATRIAN

INVESTIGATION OF INTERACTION BETWEEN CHLOROOSMIATE (IV) AND DIMETHYLTHIONINE THIAZINIC DYE

Summary

An interaction of chloride anionic complex of osmium (IV) with thiazine's row organic basic dye dimethylthionine (Azure I) has been investigated.

Forming ionic associate could be extracted by dichloroethan-tetrachlorocarbon (9:1) binary mixture.

Maximal light absorption observed at 650nm wavelengths. The optimal acidity of aqueous phase is pH 3,0 by hydrochloric acid. The optimal concentration of basic dye could be secured by the addition of 1,2–1,8ml of 0,05% solution of dimethylthionine. The range of determined concentration is 2,5–56,6mcg of Os (IV) in 10ml of aqueous phase. The value of seeming coefficient of dimethylthionine hexachloroosmiate (IV) ionic associates organic extracts molar extinction $\epsilon(650) = 1,98 \cdot 10^4 \text{ Լ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

The molar ratio between dimethylthionine cation and hexachloroosmiate (IV) is 2:1.