

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.61+535.2+546.94+668.813

Н. О. Геокчян

Диазиновый краситель сафранин “Т” как новый реагент для определения осмия (IV) экстракционно- спектрофотометрическим методом

(Представлено академиком М.А Давтяном 23/VIII 2012)

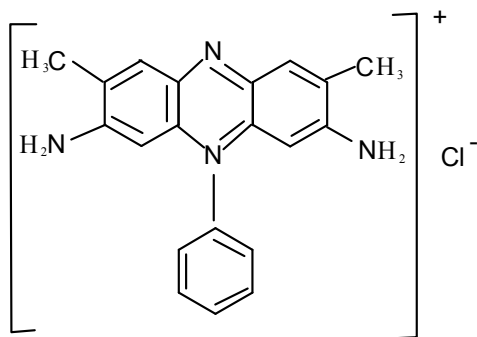
Ключевые слова: *экстракция, спектрофотометрия осмия (IV), диазиновый краситель, реагент сафранин “Т”, молярный коэффициент светопоглощения.*

В связи с возросшей ролью элементов платиновой группы и золота в промышленности особое значение имеет определение их в продуктах и полупродуктах технологической переработки рудного сырья, таких как концентраты и “хвосты” обогатительных фабрик, медные и никелевые шламы, получаемые в процессе электролитического рафинирования меди и никеля.

Анализ минералов из-за весьма малых навесок требует применения микроанализа и чувствительных физико-химических методов определения, в частности абсорбциометрических. Из физико-химических методов по доступности, простоте выполнения, надежности, селективности, а так высокой чувствительности и низкому значению предела обнаружения определяемого элемента отличаются экстракционно-абсорбциометрические методы с использованием органических основных красителей. Обзор литературы позволяет утверждать, что число работ, в которых описывается определение микроколичеств осмия подобными методами крайне ограничено. В отличие от других неорганических анионных ацидокомплексов экстракция галогенидных комплексов осмия (IV) в виде ионных ассоциатов с катионами органических основных красителей изучена мало. Наиболее чувствительные методы определения микроколичеств осмия (IV) основаны на использовании органических основных красителей, в основном трифенилметановых, кристаллического фиолетового [1], малахитового зе-

ленного [2], бриллиантового зеленого [3], метилового зеленого [4] и фуксина [5]. Нами разработаны экстракционно-фотометрические методы определения микрограммовых количеств осмия (IV) [6] толуидиновым голубым [7, 8], триметилтионином [9], N-диметилтионином [10]. Известна также работа, в которой описано определение осмия (IV) в виде роданидного анионного комплекса с использованием метиленового синего. К сожалению данный метод имеет также определенные недостатки и ограничения [11]. В [12–14] разработан экстракционно-абсорбциометрический метод определения микрограммовых количеств осмия (IV) оксазиновым основным красителем нильским синим “Б”.

Целью настоящей работы является разработка нового экстракционно-спектрофотометрического метода определения осмия (IV), основанного на взаимодействии катиона сафранина “Т” с гексахлоросмиатом (IV) и экстракции образующегося ионного ассоциата (ИА). Строение молекулы сафранина “Т” может быть представлено следующей формулой:



Диазиновый краситель сафранин “Т”

Экспериментальная часть. Стандартный запасной раствор осмия (IV) хлористоводородной кислоты $H_2[OsCl_6]$ готовили из 74%-ного $OsCl_4$, содержащегося в стандартной ампуле. Содержимое ампулы (1.86 г) растворяли в 5 моль/л растворе соляной кислоты с прибавлением 65%-ного раствора гидразин-гидрата и нагреванием на водяной бане доводили до полного растворения. Рабочие растворы осмия (IV) готовили, разбавляя исходный запасной раствор при помощи 0.01 моль/л соляной кислоты.

Водный раствор диазинового красителя сафранина “Т” готовили, растворяя точную навеску реагента-красителя (квалификации ч.д.а.) в дистиллированной воде и отфильтровывали. Органические растворители квалификации ч.д.а. и х.ч. использовались без дополнительной очистки.

Кислотность водной фазы регулировали, добавляя соответствующие количества соляной кислоты, квалификации х.ч. Равновесные значения pH водной фазы контролировали при помощи милливольтметра pH-121. Оп-

тическую плотность (ОП) водных растворов и органических экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-16.

В качестве экстрагентов были использованы представители различных классов органических растворителей: алканы, бензол и его гомологи, хлорзамещенные углеводороды, алкилацетаты, алифатические спирты, а также их бинарные смеси. Наилучшим экстрагентом для извлечения ионного ассоциата гексахлоросмия (IV) сафранина "Т" оказался дихлорэтан, обеспечивающий максимальный полезный аналитический сигнал при минимальном фоновом значении. Объемное соотношение водной и органической фаз составило 10 мл, органической – 5 мл. Были сняты спектры светопоглощения органических экстрактов ионного ассоциата (ИА), "холостых" экстрактов и водного раствора сафранина "Т". Во всех трех случаях максимум на спектрах светопоглощения наблюдался при одной и той же длине волны – 525 нм. Образующиеся ионные ассоциаты могут экстрагироваться из водной фазы в органическую в определенном интервале кислотности. Пределы водной фазы определяются природой катиона органического основного красителя, а также термодинамической устойчивостью анионного комплекса металла и его устойчивостью по отношению к гидролизу. Как правило, этот интервал устанавливается экспериментальным путем. Экстракция ионных ассоциатов была изучена в широком интервале кислотности от pH 4.0 до 3.0 моль/л по соляной кислоте. Было установлено, что максимальные и постоянные значения оптической плотности экстрактов ИА наблюдаются при pH 2.0 по HCl. Количественное извлечение тройного комплексного соединения осмия (IV) в органическую фазу имеет место в интервале концентрации реагента-красителя, обеспечиваемом добавлением (1.6–2.0) мл 0,05%-ного раствора сафранина "Т". Методом повторной экстракции было установлено, что для практически полной экстракции образующегося ионного ассоциата достаточно однократного экстрагирования в течение 1 мин. Степень извлечения R=92%. Оптическая плотность экстрактов ионного ассоциата гексахлоросмия (IV) с сафранином "Т" остается неизменной в течение 40 мин.

В оптимальных условиях для образования и экстракции ионного ассоциата гексахлоросмия (IV) с сафранином "Т" прямолинейная зависимость между ОП экстрактов и содержанием осмия (IV) в водной фазе наблюдается в интервале 2.6–3.4 мкг/10 мл водной фазы. Среднее значение кажущегося коэффициента, рассчитанное по данным градуировочной кривой, при эффективной длине волны составляет $\bar{\epsilon}_{525} = 1,1 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Мольное соотношение между катионом сафранина "Т" и гексахлоросмием (IV) в ионном ассоциате было определено методом прямой линии Асмуса и оказалось равным 2:1.

В оптимальных условиях изучено также влияние большого числа посторонних и сопутствующих ионов на экстракцию осмия (IV). Данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Допустимые количества ионов при экстракционно-спектрофотометрическом определении 18.03 мкг Os/10 мл СФ "Т" (условия оптимальные, см. выше по тексту)

Сопутствующий ион	$K=C_{\text{ион}}/C_{\text{Os}}$
Co^{2+}	740
Ni^{2+}	370
Cu^{2+}	1481
Mn^{2+}	370
Mg^{2+}	370
Cd^{2+}	740
Al^{2+}	185
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	740
SO_4^{2-}	370

Определению осмия (IV) мешают золото (III), платина (IV), талий (III).
Математические статистические результаты разработанного метода приведены в табл. 2.

Таблица 2

$n=6, P=0.95, t_{\alpha}=2.57$

Содержание Os, мкг/10 мл		n	$S = \sqrt{\frac{\sum (A_i - \bar{A})^2 + \dots}{(n-1)}}$	Доверительный интервал, $\bar{A} \pm t_{\alpha} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$	Кэфф. вариации, $\omega = \frac{S}{\bar{A}} \cdot 100\%$
введено	найдено				
A	\bar{A}				
0.39 0.45 0.46 0.44 0.46 0.45	0,442	6	0.026	0.442 ± 0.027	5.9

Таким образом, на основании полученных данных разработан новый довольно высокочувствительный экстракционно-спектрофотометрический метод определения микрограммовых количеств осмия (IV).

Ереванский государственный университет

Н. О. Геокчян

**Диазиновый краситель сафранин “Т” как новый реагент
для определения осмия (IV) экстракционно-
спектрофотометрическим методом**

Изучено взаимодействие хлоридного анионного комплекса осмия (IV) с органическим основным красителем диазинового ряда сафранином “Т”. Разработан высокочувствительный экстракционно-спектрофотометрический метод определения микроколичеств осмия (IV) сафранином “Т”

Ն. Օ. Գյուկչյան

**Դիազինային ներկանյութ սաֆրանին “Տ” որպես նոր
ռեագենտ օսմիում(IV)-ի որոշման համար էքստրակցիոն-
սպեկտրոֆոտոմետրիական եղանակով**

Ուսումնասիրվել է օսմիումի (IV) քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը դիազինային շարքի ներկանյութ հանդիսացող սաֆրանին “Տ”-ի հետ: Մշակվել է սաֆրանին “Տ”-ի միջոցով օսմիում (IV)-ի միկրոքանակների որոշման բարձր զգայուն էքստրակցիոն-սպեկտրոֆոտոմետրիական եղանակ:

N. O. Geokchyan

**Diazin Raw Safranin “T” as a New Reagent for Determination
Osmium (IV) by Extractions-Spectrophotometric Method**

An interaction of chloride anionic complex of osmium (IV) with diazins raw organic basic dye safranin “T” has been investigated.

Forming ionic associate could be extracted by dichloroethan. Maximal light absorption observed at 525 nm wavelengths. The optimal acidity of aqueous phase is pH 2,0 by hydrochloric acid.

Литература

1. *Balcerzak M.* – Anal. Chim. Acta. 1991. V. 242. P. 185.
2. *Hi Zhenya, Zhao Minzheng* – Anal. Chem. 19989. V. 17. № 2. P. 118.
3. *Balcerzak M., Marzenko Z.* – Microchem. J. 1984. V. 30. № 3. P. 397.
4. *Գեոկչյան Ն.Օ., Եգիազարյան Ա.Ա., Միկաելյան ԴՋ.Ա., Խաչատրյան Ա.Գ.* – Химический журнал Армении 1999. Т. 52. № 4. С. 10–15.
5. *Գեոկչյան Ն.Օ., Եգիազարյան Ա.Ա., Միկաելյան ԴՋ.Ա., Խաչատրյան Ա.Գ.* – ДНАН Армении. 2002. Т. 102. № 1. С. 52–56.
6. *Գեոկչյան Ն.Օ., Եգիազարյան Ա.Ա., Միկաելյան ԴՋ.Ա., Խաչատրյան Ա.Գ.* – Ученые записки ЕГУ. 1999. № 2. С. 126–129.
7. *Գեոկչյան Ն.Օ., Եգիազարյան Ա.Ա., Միկաելյան ԴՋ.Ա., Խաչատրյան Ա.Գ.* – ДНАН Армении. 2000. Т. 100. № 2. С. 152–158.

8. *Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г.* В: Тезисы докл. «Химическая наука Армении на пороге XXI века». Ереван. 18–20 мая 2000. С. 191.
9. *Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г.* – Химический журнал Армении. 2001. Т. 54. № 3–4. С. 56–60.
10. *Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г.* – Ученые записки ЕГУ. 2002. № 1. С. 63–66.
11. *Mazczenko Z., Uscinska J.* – Anal. Chim. Acta. 1981. V. 123. P. 271–277.
12. *Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г.* – Химический журнал Армении. 2004. Т. 56. № 4. С. 41–44.
13. *Геокчян Н.О., Арутюнян М.Г., Микаелян Дж.А., Гегчян М.Ж.* В: Тезисы докл. I науч. конф. Арм. хим. о-ва «Актуальные проблемы химической науки Армении». Ереван, 17–18 июля 2008. С. 58.
14. *Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Арутюнян М.Г.* В: Тезисы докл. Междунар. конф. по химии и химической технологии. Ереван. 13–17 сентября 2010. С. 408.