

Багрова Н.И. Способ очистки вод от железа. – М.: Химия, 1999.– 159 с. 3. Кульский Л.А., Гребенюк В.Д., Савлук О.С. Электрохимия в процессах очистки воды.– К.: Техніка, 1987. – 219 с. 4. Апелыцына Е.И. Электрохимические методы в технологии очистки природных и сточных вод. – М., 1971. – 212 с. 5. ГОСТ 2874 – 82 “Вода питьевая . Гигиенические требования и контроль за качеством”. 6. ДСанПіН № 136 / 1940. “Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання”. 7. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды.– М.: Стройиздат., 1987.– 312 с.

УДК 542.61:543.94

Ж.О. Кормош, С.І. Корольчук

Волинський державний університет ім. Лесі Українки,
м. Луцьк

НОВИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ОСМІЮ (VI)

© Кормош Ж.О., Корольчук С.І., 2007

Запропоновано та досліджено новий реагент для екстракційно-фотометричного визначення осмію (VI) -2-[2-(4-Диметиламіно-феніл)-вініл]-1,3,3-триметил-5,7-дибром-3Н-індолію хлорид (5,7-ДБДЕАС). Показано, що Осмію (VI) у кислому середовищі окиснює йодид-іони до вільного йоду з утворенням трийодид-іона, який з 5,7-ДБДЕАС утворює іонний асоціат. Досліджено оптимальні умови проведення реакцій. Розроблена екстракційно-фотометрична методика визначення осмію (VI).

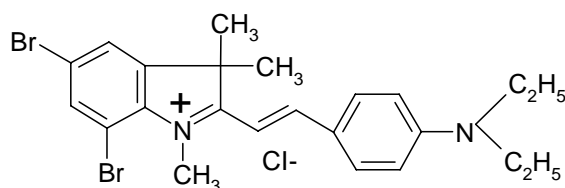
The new reagent for extractive-photometric method of determination of osmium (VI) – 5,7-DBDEAS, offered and explored. It is shown that an osmium (VI) in a acid media oxidizes iodide-ions to the free iodine with forms to the triiodide-ion which from 5,7-DBDEAS forms the ionic associate. The optimum terms of conducting of reactions are explored. The extractive-photometric method of determination of osmium (VI) is developed.

Для визначення мікрокількостей Осмію найчастіше застосовують спектрофотометричні методики, найчутливішою серед яких є визначення Осмію з 1,5-дифенілкарбогідразидом [1]. Екстракція Осмію у вигляді іонних асоціатів (ІА) вивчена недостатньо. У роботах [2, 3] наведені методики визначення Осмію з тіазиновими, трифенілметановими, родаміновими барвниками. Проте, ці барвники не задовольняють всі вимоги щодо селективності та чутливості методик [4], не дають змоги визначати Осмію у різних ступенях окиснення. Раніше нами показана можливість визначення осмію (IV) поліметиновим барвником – астрафлюксином [4].

Мета цієї роботи – дослідження можливості використання нового барвника стирилового ряду 2-[2-(4-Диметиламіно-феніл)-вініл]-1,3,3-триметил-5,7-дибром-3Н-індолію хлорид (5,7-ДБДЕАС) для визначення осмію (VI).

Експериментальна частина. Вихідний розчин Осмію готували розчиненням точної наважки препарату $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ (ALDRICH) в 3,0 моль/л КОН. Розчини з меншою концентрацією готували розбавлянням вихідного в день експерименту бідистилятом.

Основний барвник 5,7-ДБДЕАС вперше синтезований нами при взаємодії п-діетиламіно-бензальдегіду з 5,7-дибром-1,3,3-триметил-3Н-індолію хлоридом. Його структурна формула така:



Розчин барвника з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували за допомогою розчинення точної наважки препарату у водно-етанольному розчині у співвідношенні 10:1. Чистоту барвника перевіряли тонкошаровою хроматографією на а пластинках "Sorbfil". Рухомою фазою брали суміш бутанол: ацетатна кислота : вода у співвідношенні – 4:1:5 .

Кислотність розчинів контролювали за допомогою іоніміру И-160 М, і регулювали ацетатно-аміачним буферним розчином, ортофосфорною та хлоридною кислотами, гідроксидами натрію та калію.

Спектри поглинання реєстрували на спектрофотометрі СФ-2000, як естрагенти використовували органічні розчинники: гексан, о-ксилен, бензен, толуен, чотирихлористий карбон, марки "х.ч."

Екстракцію проводили при температурі 18 – 21 °С в пробірках з притертими корками. У пробірки вносили відповідні об'єми стандартного розчину Осмію (VI), додавали розчин калій йодиду, створювали відповідну кислотність розчину і доводили об'єм водної фази бідистильованою водою до 5 мл. Через певний проміжок часу додавали 5 мл органічного розчинника і проводили екстракцію протягом 60 с. Відділяли органічну фазу і додавали до водного розчину об'ємом 5 мл, який містив необхідні кількості бромід (йодид) -іонів, барвника, необхідне значення рН середовища. Далі знову проводили екстракцію протягом 30 с, відділяли екстракт і проводили вимірювання оптичної густини на спектрофотометрі. Паралельно здійснювали визначення нульового розчину (без Осмію).

Результати та їх обговорення. Встановлено, що досліджуваний барвник 5,7-ДБДЕАС у водних розчинах існує в трьох формах (рис. 1): R^+ – іонній ($\lambda_{\max} = 565$ нм, $\epsilon_{\max} = 86000$ л/моль·см), HR^{2+} – протонованій ($\lambda_{\max} = 377$ нм, $\epsilon_{\max} = 32000$ л/моль·см) і гідролізованій – ROH ($\lambda_{\max} = 304$ нм, $\epsilon_{\max} = 33000$ л/моль·см); константи протонування і гідролізу мають такі значення; $pK_{пр} = 2,32$, $pK_r = 10,56$.

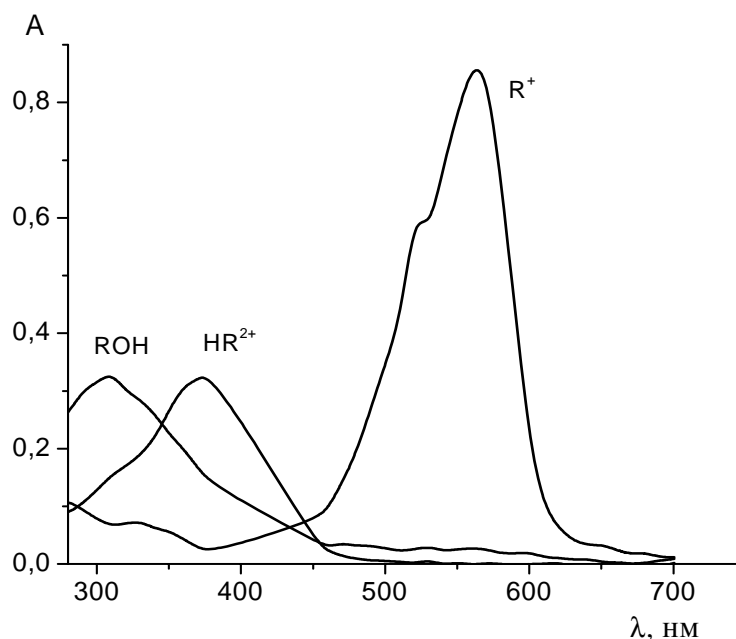
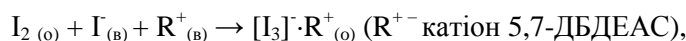


Рис. 1. Електронні спектри поглинання різних форм 5,7-ДБДЕАС

Відомо, що Os (VI) є сильним окисником. Нами показано, що цю властивість можна використати з аналітичною метою. Під час взаємодії Os (VI) з йодид-іонами у кислому середовищі виділяється молекулярний йод, який добре екстрагується ароматичними вуглеводнями. У разі взаємодії одержаного екстракту з 5,7-ДБДЕАС у присутності йодид-іонів утворюється інтенсивно забарвлений іонний асоціат (ІА), за схемою



що є ефективною аналітичною формою для визначення Os (VI).

Встановлено оптимальні умови утворення та екстракції ІА: рН 3 – 8; $C_{5,7\text{-ДБДЕАС}} = (0,2 - 1,4) \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 2); $C_{\text{KI}} = (2 - 8) \cdot 10^{-2}$ моль/л.

В оптимальних умовах утворення та екстракції ІА досліджено вплив різних іонів на аналітичний сигнал Осмію; зняті спектри світлопоглинання ІА, з яких розраховані основні спектрофотометричні характеристики (табл. 1); побудований калібрувальний графік. Екстракційно-фотометричному визначенню Os (VI) з 5,7-ДБДЕАС не заважають Cl^- , F^- і SCN^- -іони, катіони лужних і лужноземельних металів, 300-кратні кількості Cd^{2+} , 1600-кратні кількості Al^{3+} і Ni^{2+} , 2500-кратні кількості Zn^{2+} , Co^{2+} і Cr^{3+} . Визначенню заважають сильні окисники та відновники, значні кількості Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} . Закон Бера виконується в межах 0,95 – 14,25 мкг Os (VI).

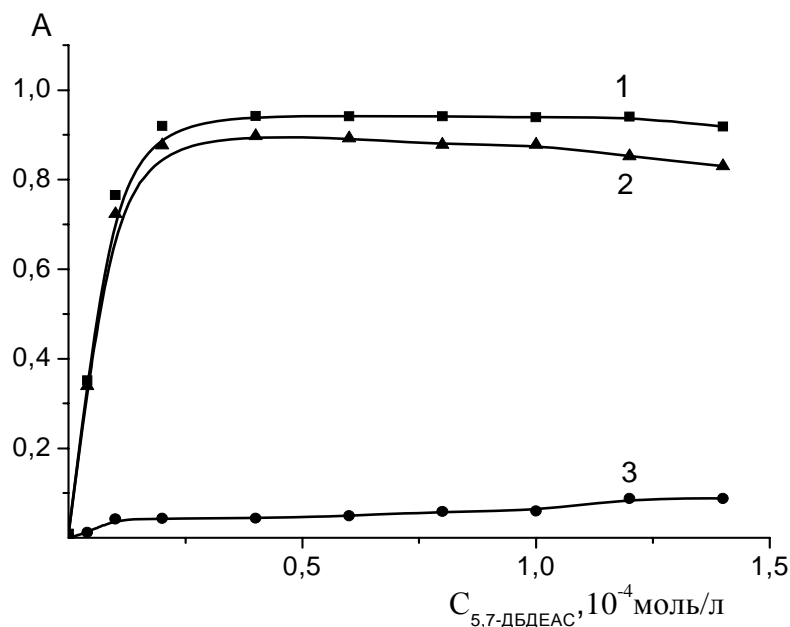


Рис. 2. Вплив концентрації 5,7-ДБДЕАС на оптичну гуστину екстрактів.
1 – ІА, 2 – ΔА, 3 – “холоста проба”

Таблиця 1

Основні спектрофотометричні характеристики екстрактів ІА

Екстрагент	λ_{max} , нм	ϵ , 10^{-4}	$A_{\text{к}}/A_{\text{х}}$	R, %
Толуен	587,4	5,1	12,9	87,3
о-Ксилен	587,4	4,6	1,7	86,2
CCl_4	587,4	5,7	5,6	89,3
Бензен	587,4	8,1	2,7	96,2

Розроблена нова методика екстракційно-фотометричного визначення Os (VI), правильність якого перевірена під час визначення Осмію у модельних розчинах методом “введено – знайдено” (табл. 2).

Методика визначення Os (VI). У пробірки з притертими корками вносили розчин, який містив 0,95 – 14,25 мкг Os (VI), додавали 0,5 мл 0,1 М розчину KI, 0,6 мл 19 М H_3PO_4 і доводили об’єм до 5 мл бідистильованою водою. Через 5 хв додавали 5 мл органічного розчинника толуену і екстрагували протягом 60 с. Після розділення фаз відділяли органічну фазу і переносили в пробірку, де було внесено 0,2 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину KI, 1,0 мл буферного розчину з рН = 6,0 і 0,2 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину барвника 5,7-ДБДЕАС і відповідно доводили бідистильованою водою до 5 мл. Повторно екстрагували протягом 30 с, після розділення фаз, екстракт відділяли і фотометрували на спектрофотометрі при $\lambda = 589,0$ нм і $l = 0,5$ см, де за розчин порівняння брали толуен. Паралельно проводили вимірювання нульового розчину (без вмісту Осмію).

Результати визначення Осмію (n = 5, P = 0,95)

Введено Os , мкг	Знайдено Os , мкг	
	$X_{\text{ср.}} \pm \Delta X$	S_r
1,9	1,92±0,04	0,018
5,7	5,70±0,15	0,023
10,5	10,40±0,24	0,020
13,3	13,20±0,29	0,019

Висновки. Запропоновано та досліджено новий реагент для екстракційно-фотометричного визначення осмію (VI) – 5,7-ДБДЕАС. Показано, що Осмії (VI) у кислому середовищі окиснює йодид-іони до вільного йоду з утворенням трийодид-іона, який з 5,7-ДБДЕАС утворює іонний асоціат. Досліджено оптимальні умови проведення реакцій. Розроблена екстракційно-фотометрична методика визначення Осмію (VI).

Подяка

Робота виконана за часткової фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (грант № М/177-2006).

1. Гинзбург С.И., Езерская Н.А. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. – М.: Наука, 1972. – 613 с. 2. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., 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., Хачатрян А.Г. Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств осмия (IV) тиазиновым красителем триметилтионином // Химический журнал Армении. – 2001. – Т. 54, № 3 – 4. – С. 56 – 60. 4. Кормош Ж.О., Корольчук С.І., Базель Я.Р. Комплексоутворення та екстракція Os(IV) з основним барвником – астрафлосином // Наук. вісн. Ужгородського ун-ту. Сер. хімія. – 2006, № 15 – 16. – С. 58 – 60.

УДК 541.49:546.267'72:547.233

О.Я. Борова, Д.І. Семенишин, З.Р. Возняк, В.І. Лубенець
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра аналітичної хімії

ДОСЛІДЖЕННЯ НАТРІЙ 4-АЦЕТИЛАМІНОБЕНЗЕНТІОСУЛЬФОНАТ ГЕКСАЦІАНОФЕРАТУ (II)

© Борова О.Я., Семенишин Д.І., Возняк З.Р., Лубенець В.І., 2007

Здійснено синтез і фізико-хімічне дослідження натрій 4-ацетил-амінобензентіо-сульфонат гексаціаноферату (II) ІЧ спектроскопічним і термогравіметричним методами. Встановлено, що утворення комплексу відбувається за рахунок протонізації атома Нітрогену. Запропонована схема термічного розкладу сполуки.

Both synthesis and physic-chemical investigation for sodium 4-acethylaminobenzenthiosulphonate hexacyanoferrate (II) have been carried out by means of IR-spectroscopy and TGA methods. It has been discovered that complex formation occurred via protonation of Nitrogen atom. The scheme for thermal decomposition of this complex has been offered.

Тіосульфокислоти та їх естери є структурними аналогами природних фітонцидів, зокрема, часнику (*Allium sativum*), цибулі (*Allium sepa*), глибоководної морської водорості *Echinocardium cordatum*. У сучасній медицині розглядають лікування препаратами на основі цих рослин як