

Химия

УДК 542.61+535.2+549.27+668.814

Н. О. ГЕОКЧЯН, М. Ж. ГЕГЧЯН, Дж. А. МИКАЕЛЯН, А. А. ЕГИАЗАРЯН

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ РОДИЯ (III) ТИАЗИНОВЫМ КРАСИТЕЛЕМ ТИОНИНОМ

Изучено взаимодействие тетрахлорродиата (III) с органическим основным красителем тиазинового ряда тионином (ТН) в солянокислой среде. Образующийся ионный ассоциат (ИА) экстрагируется бинарной смесью дихлорэтан–четырехлористый углерод в объемном соотношении 1:1 (по 2,5 мл) с добавлением ацетона (5 мл). Установлены оптимальные условия образования ИА и его экстракции в органическую фазу для кислотной водной фазы, концентрация красителя, диапазон определяемых содержаний родия (III) и избирательность экстракции. Определен состав образующегося ИА.

Основной краситель тионин – первый представитель тиазинового ряда. Ранее этот краситель был применен для определения микрограммовых количеств золота (III) в хлористоводородной и бромистоводородной средах экстракционно-абсорбциометрическим [1, 2] и экстракционно-флуориметрическим [3] методами, а также платины (IV) в сернокислой среде экстракционно-абсорбциометрическим методом [4].

Ранее нами были использованы другие представители тиазинового ряда для определения микроколичеств родия (III) экстракционно-абсорбциометрическим методом: тетраметилтионин (метиленовый голубой) [5], триметилтионин (Азур II) [6] и диметилтионин (Азур I) [7].

Цель настоящей работы – разработать экстракционно-абсорбциометрический метод определения микроколичеств родия (III) тионином, который ранее для этой цели другими авторами не применялся.

Экспериментальная часть. Исходный раствор гексахлорродиата (III) готовили растворением навески его хлорида $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ в 6М HCl, нагревая раствор около 2-х часов до $110^{\circ}C$. Растворы меньших концентраций получали разбавлением исходного раствора дистиллятом до необходимой концентрации.

Водный раствор тионина готовили растворением точной навески реагента марки ч.д.а. в соответствующем объеме дистиллированной воды. Все остальные реактивы и органические растворители имели квалификацию х.ч.

и ч.д.а. Растворы HCl готовили соответствующим разбавлением фиксанала HCl. Все органические растворители дополнительной очистке не подвергались. В качестве экстрагента были применены также бинарные смеси растворителей.

Равновесные значения pH водной фазы контролировали при помощи pH-метра-милливольтметра pH-121 со стеклянным электродом. Оптическую плотность (ОП) водных растворов и органических экстрактов и их спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-16 при $\lambda=588$ нм, $b=0,5$ см. Для контроля использовали величину $A = A - A_0$, где A и A_0 – соответственно ОП исследуемых экстрактов ионного ассоциата (ИА) и экстракта холостого опыта, водная фаза которого содержала те же компоненты, за исключением родия (III).

Установлено, что родий (III) образует окрашенный комплекс с ТН в хлористоводородной среде, который плохо растворим в воде, но хорошо экстрагируется некоторыми органическими растворителями.

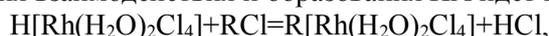
Из большого числа органических растворителей, а также их бинарных смесей, опробованных для извлечения образующегося тройного соединения, наиболее эффективным оказалась бинарная смесь дихлорэтана (ДХЭ) с четыреххлористым углеродом (CCl_4) в объемном соотношении 1:1 (по 2,5мл), обеспечивающая минимальное фоновое значение ОП экстракта холостого раствора, $A_0=0,04$. Объемное соотношение водной и органической фаз – 2:1 (10мл+5мл). После экстракции наблюдалось осаждение ИА между двумя фазами в твердом состоянии. После разделения фаз полученный осадок флотировался на стенках и дне делительной воронки. Осадок ИА хорошо растворяется в ацетоне (оптимальное количество 5,0мл). Значит, в качестве экстрагента целесообразно применять тернарную смесь ДХЭ+ CCl_4 +ацетон (2,5+2,5+5,0 (мл)). После растворения осадка были сняты спектры поглощения органических экстрактов образующегося ИА, «холостых» экстрактов и водного раствора красителя. Во всех случаях максимум светопоглощения наблюдался при одной и той же длине волны $\lambda=588$ нм.

Для определения оптимальных условий экстракции была изучена зависимость ОП экстрактов ИА от кислотности водной фазы в интервале от pH 4,0 до 2,0 моль/л по HCl. Было установлено, что максимальное и постоянное значения ОП ИА наблюдается при pH 1,0 по HCl, которое получается при добавлении 1,2–1,8мл 0,05%-го раствора тионина. Образующийся ИА количественно извлекается в органическую фазу однократной экстракцией. Экстракционное равновесие создается в течение 1 мин, фактор извлечения $R=98,6\%$.

ОП экстрактов ИА тетрахлорродиата (III) с ТН сохраняется около 2-х часов. Диапазон определяемых содержаний родия (III) с ТН составляет 2,2–35,1 мкгRh/10 мл. На основании данных калибровочного графика рассчитан средний молярный коэффициент поглощения $\bar{\epsilon}_{588} = 1,05 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Предел обнаружения рассчитан по 3S-критерию: $C_{\min} = 0,059 \text{ мкг/мл}$.

Для определения стехиометрического соотношения реагирующих компонентов были использованы данные, полученные из кривой насыщения реагента (метод Асмуса) [8]. Функция прямолинейна при $n=1$. Следовательно,

мольное соотношение компонентов в образующемся ИА, тетрахлорродиата к катиону ТН, равно 1:1. Эти данные совпадают с литературными, т.к. комплексный анион $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ подвергается акватации при концентрации иона $[\text{H}^+]$ меньше 6 М [9, 10]. В результате процессов акватации, гидролиза и анионирования реакция взаимодействия и образования ИА идет по уравнению



где RCl – молекула ТН. Следовательно, в установленных оптимальных условиях экстракции существует $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ -форма, а мольное соотношение компонентов в образующемся ИА $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^- : [\text{ТН}]^+ = 1:1$.

В установленных оптимальных условиях было изучено влияние посторонних и сопутствующих элементов на избирательность экстракции ИА родия (III) с ТН. Определению 35,1 мкгRh в 10 мл водной фазы, не мешают $(0,12-0,69) \cdot 10^2$ -кратные количества Zn(II), Al(III), Co(II), Mn(II), NO_3^- и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ионы. Определению мешают Au(III), Os (IV) и Pt(IV). Математическая обработка результатов приведена в таблице.

$$n=5, P=0,95, t_\alpha=2,78, \lambda=588 \text{ нм}$$

Содержание родия, мкг		$S = \sqrt{\frac{\sum (A_i - \bar{A})^2}{n-1}}$	Доверительный интервал $\bar{A} \pm t_\alpha \cdot S/\sqrt{n}$	Коэффициент вариации $\omega = \frac{S}{\bar{A}} \cdot 100\%$
введено	найдено			
A	\bar{A}			
0,225 0,230 0,220 0,200 0,225	0,22	0,0117	$0,22 \pm 0,0145$	5,32

На основании полученных данных разработана методика экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств родия (III).

Таким образом, с помощью разработанной методики можно определить микрограммовые количества родия (III) тионином, который ранее использовался для определения платины, золота и осмия.

Кафедра аналитической химии

Поступила 18.06.2007

ЛИТЕРАТУРА

1. Геокчян Н.О. и Хачатрян А.Г. – Химический ж. Армении, 1993, т. 46, № 3–4, с. 138–143.
2. Геокчян Н.О., Микаелян Дж.А., Егиазарян А.А., Хачатрян А.Г. – Заводская лаборатория, 1998, т. 64, № 11, с. 15–17.
3. Геокчян Н.О. и Хачатрян А.Г. – Армянский хим. ж., 1994, т. 47, № 1–3, с. 134–136.
4. Геокчян Н.О., Гегчян М.Ж., Микаелян Дж.А., Егиазарян А.А., Хачатрян А.Г. – Ученые записки ЕГУ, 2006, № 3, с. 146–148.
5. Геокчян Н.О., Гегчян М.Ж., Микаелян Дж.А., Егиазарян А.А., Хачатрян А.Г. – Хим. журн. Армении, 2005, т. 58, № 4, с. 21–25.
6. Геокчян Н.О., Гегчян М.Ж., Микаелян Дж.А., Егиазарян А.А., Хачатрян А.Г. – Ученые записки ЕГУ, 2008, № 1, с. 151–154.

7. **Геоцян Н.О., Гегчян М.Ж., Микаелян Дж.А., Егиазарян А.А., Хачатрян А.Г.** – Ученые записки ЕГУ, 2005, № 2, с.144–147.
8. **Булатов М.И., Калинин И.П.** Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. 2-ое изд. Л.: Химия, 1968, с. 187.
9. **Preet Z.W., Blasiua E.Z.** – Anorg. Algam. Chem., 1964, v. 332, p. 140.
10. **Robb W.** – G.M.J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 4472.

Ն. Օ. ԳԵՈՎՉՅԱՆ, Մ. Ժ. ԳԵՈՎՉՅԱՆ, Ջ. Ա. ՄԻՔԱԵԼՅԱՆ, Ա. Ա. ԵԴԻԱԶԱՐՅԱՆ

ՌՈՂԻՒՈՒՄ(III)-Ի ՄԻԿՐՈԳՐԱՄԱՅԻՆ ՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱԲՍՈՐԲՑԻՈՍԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԹԻԱԶԻՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ ԹԻՈՆԻՆՈՎ

Ա մ փ ո փ ո մ

Հետազոտված է ռոդիում(III)-ի փոխազդեցությունը թիազինային շարքի հիմնային ներկանյութ թիոնինի հետ: Որոշված և հաստատված են իոնական ասոցիատի առաջացման և օրգանական ֆազ նրա լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ միջավայրի թթվությունը ներկանյութի կոնցենտրացիան, լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, իոնական ասոցիատի բաղադրությունը և այլն: Կալիբրման կորի հիման վրա դուրս է բերվել մարման մոլային գործակցի միջին արժեքը:

Մշակված եղանակի վերարտադրելիությունը ստուգվել է մաթեմատիկական վիճակագրական եղանակով:

N. O. GEOKCHYAN, M. J. GEKCHYAN, J. A. MICKAELYAN, A. A. EGHIAZARYAN,

EXTRACTION-ABSORBTIOMETRIC DETERMINATION OF MICROGRAM AMOUNTS OF RHODIUM (III) OF THIAZINE ROW THIONINE YELLOW

Summary

Rhodium (III) interacts with thionine yellow in hydrochloric acid solutions. The formed ion associate could be extracted by the dychlorethan–carbon tetrachloride (2,5 + 2,5) plus acetone (5 ml) mixture, maximal extinction is observed at the value of wavelength 588 nm. Optimal acidity of aqueous solutions is pH 1,0 by HCl. The optimal quantity of dye is 1,2–1,8 ml of 0,05% solutions. The coefficient of extraction is 98,6%. The range of determined concentration is 2,2–35,1 mcg of Rh(III) in 10 ml of aqueous phase. The value of seeming coefficient of thionine yellow tetrachlorrhodiate (III) ionic associates organic extracts molar extinction $\bar{\epsilon}_{(588)} = 1,05 \cdot 10^4 l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

The molar ratio between thionine cation and tetrachlorrhodiate (III) is 1:1.