

Ф.О. Чмиленко, С.М. Худякова, Л.О. Ключник

Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара

ТВЕРДОФАЗНИЙ РЕАГЕНТ НА ОСНОВІ МЕТИЛДИМЕРКАПТОТІОПІРОНУ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ОСМІЮ(VI)

Запропоновано новий сорбент на основі метилкремнієвої кислоти, модифікованої 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопіроном, для концентрування осмію(VI) з 1×10^{-8} – 3×10^{-5} М лужних розчинів та спектрофотометричного визначення 0,02 мкг/см³ Os(VI) в елюаті.

Здатність осмію утворювати леткий тетраоксид OsO₄, можливість його відгонки після лужно-окисного сплавлення зразків і розчинення плаву та поглинання різними розчинами використовують у багатьох способах виділення даного металу із різноманітних видів сировини. Так, у разі вловлювання OsO₄ в розчин NaOH, який є кращим реактивом для одночасного вловлювання і супутнього RuO₄ [1], Os(VIII) відновлюється до Os(VI). Але такі розчини не часто використовують в аналізі, особливо у процесі визначення малих кількостей металу, оскільки при цьому можливе забруднення силіцієм, ферумом тощо, а також накопичення в розчині у ході наступних операцій великих кількостей солей, які утруднюють аналіз.

В отриманих розчинах осмій визначають різними аналітичними методами, наприклад, спектрофотометрично з використанням тіосечовини. Не дивлячись на порівняно невелику чутливість, яку різні автори оцінюють по-різному, тіосечовина залишається одним із найбільш застосовуваних і добре вивчених реагентів для спектрофотометричного визначення осмію [1]. Для вилучення осмію із розчинів або газової фази та його визначення запропоновано сорбенти, модифіковані похідними тіосечовини та меркаптогрупами [2; 3]. Запропоновано методику сорбційно-фотометричного визначення осмію, яка включає окиснення сполук осмію, сорбцію OsO₄ із газової фази та визначення вмісту елементу у фазі сорбенту з використанням спектроскопії дифузійного відбиття [2]. Визначення осмію у поглинальних розчинах із застосуванням сорбційних методів його концентрування дозволяє отримати сорбати з високим вмістом мікрокомпоненту. У літературі відсутні дані щодо сорбційного концентрування та визначення певних форм осмію у розчинах за допомогою 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопірону (H₂M).

Показано, що H₂M є ефективним аналітичним реагентом для флотаційного виділення та концентрування осмію, у тому числі у вигляді Os(VI) [4]. Розчини комплексів даного іону з H₂M розчинні в диметилформаміді (ДМФА) та придатні для спектрофотометричних визначень. При цьому відсутній вплив фону, в тому числі сольового, на величину аналітичного сигналу, який заважає при визначенні осмію в лужних розчинах. Тому актуальним є розробка твердофазного аналога H₂M для сорбційного концентрування та подальшого визначення осмію в лужних розчинах поглинання його тетраоксиду.

Мета даної роботи – дослідження оптимальних умов іммобілізації H₂M на поверхні сорбенту – метилкремнієвої кислоти – та можливості застосування отриманого твердофазного реагенту для сорбційного концентрування осмію(VI) із лужних розчинів.

Експериментальна частина. Вихідні розчини Os(VI) отримували лужно-окисним сплавленням згідно методики [5] та стандартизували амперометрично розчином H_2M як описано в роботі [4].

0,01 М розчини H_2M готували розчиненням відповідної наважки реагенту в органічних розчинниках (хлороформі, диметилформаміді (ДМФА), амілацетаті, етиловому та ізоаміловому спирті, в толуолі та чотирилористому вуглецю) кваліфікації «х. ч».

Імобілізація H_2M на поверхні носія. Для отримання модифікованої матриці застосовували медичний сорбційний препарат «Ентеросгель» виробництва ЗАТ «ЕОФ «КРЕОМА-ФАРМ», який являє собою гідрогель метилкремніевої кислоти (МК) 70 % за вмістом основної речовини. Гель сушили за температури 150 °С до повного видалення вологи. Після охолодження отриманої порошкоподібної маси наважки 0,1–0,4 г вносили у 5–10 см³ 0,01 М розчину H_2M в органічному розчиннику, перемішували протягом 2 год за допомогою магнітної мішалки, залишали суспензію в закритій склянці на 1 добу. Потім фільтрували та сушили на фільтрувальному папері до досягнення повітряно-сухого стану сорбенту, який зберігали у скляних бюксах.

Кількість молів реагенту, сорбованого із розчину розраховували на підставі вимірювання оптичної густини ($\lambda_{\max} = 410\text{--}450$ нм, залежно від природи органічного розчинника) до та після модифікації поверхні сорбенту. У подальшому, враховуючи теоретичну ємність сорбенту за реагентом-модифікатором, з відповідної його наважки отримували 5 см³ розчину H_2M у хлороформі. Після імобілізації реагенту, як зазначено вище, сорбент залишали у витяжній шафі до повного видалення органічного розчинника. Отриманий сорбент використовували для концентрування Os(VI).

Сорбція іонів осмію(VI). До колби для струшування вміщували 10 см³ ацетатно-хлоридної або боратної буферної суміші для створення необхідної кислотності та певну кількість Os(VI). Вносили 0,02–0,1 г сорбенту та проводили сорбцію металу у статичному режимі протягом певних проміжків часу. Сорбент кількісно переносили на фільтр, промивали 2–5 см³ розчину фонового електроліту, збирали фільтрат (1) до склянки для амперометричного визначення залишкової кількості Os(VI) за допомогою H_2M згідно [4, 6]. За різницею вихідної та залишкової кількості осмію розраховували величину сорбції металу даним сорбентом та ступінь його вилучення з водного розчину.

Регстрація спектрів елюату осмію(VI) після сорбції. Промитий сорбент обробляли на фільтрі розчином ДМФА, збирали фільтрат (2) у градуювальні пробірки ємністю 5 см³ та знімали спектр даного розчину на спектрофотометрі SPECORD M-40 (Німеччина) в кюветах з товщиною поглинаючого шару 1 см.

Вимірювання рН розчинів контролювали за допомогою цифрового іоніміру І-130, використовуючи індикаторний скляний електрод (ЕСЛ-43-07) та хлорид-срібний електрод порівняння (ЕВЛ-1М3); для амперометричного титрування застосовували амперометричну установку з графітовим мікроелектродом, насиченим каломельним електродом та гальванометром М-95.

Результати та їхнє обговорення. *Модифікація носія.* У водних розчинах рН > 5 H_2M присутній у депротонаній формі і практично не сорбується МК, а при збільшенні кислотності середовища випадає осад. У розведених $< 1 \times 10^{-3}$ М кислих розчинах частинки реагенту присутні в колоїднодисперсній фазі і не сорбуються МК. Модифікацію носія здійснювали імобілізацією H_2M на МК матриці у процесі сорбції з його 0,01 М розчинів в органічних розчинниках. Отримано сорбенти з різ-

ним забарвленням поверхні: від лимонно-жовтого до жовтогарячого залежно від природи розчинника. Інтенсивність забарвлення модифікованої матриці була максимальною в разі використання хлороформу та зменшувалась при переході до амілацетату, чотирихлористого карбону, толуолу, а в етанолі сорбція H_2M не спостерігалася.

Згідно електронних спектрів H_2M в органічних розчинниках (рис. 1) максимум смуги поглинання в області 410–450 нм подібний до відповідних максимумів молекулярної та монопротонованої форм реагенту у водних розчинах. Зміна забарвлення модифікованого сорбенту після контакту з розчинами Os(VI) може свідчити про збереження комплексоутворювальних властивостей твердофазного H_2M та отримання індикаторної матриці для виявлення осмію. Для концентрування мікрокомпонента обрано сорбент, модифікований H_2M із хлороформного розчину, оскільки за даних умов теоретична ємність за реагентом-модифікатором була максимальною та складала $3,0 \times 10^{-3}$ ммоль/г.

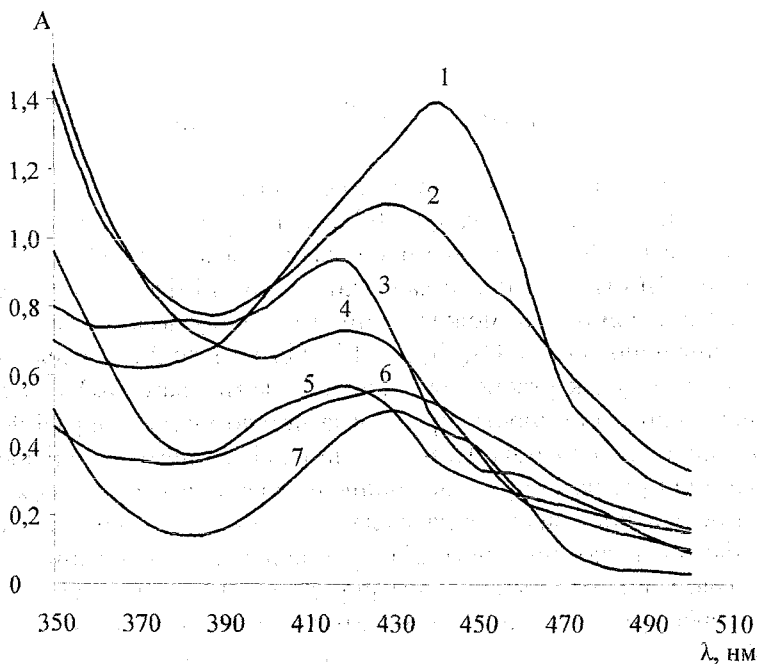


Рис. 1. Спектри поглинання розчинів 1×10^{-4} М H_2M в органічних розчинниках:
1 – етиловий спирт; 2 – хлороформ; 3 – ДМФА; 4 – ізоаміловий спирт;
5 – амілацетат; 6 – толуол; 7 – CCl_4

Сорбційне концентрування осмію (VI). З урахуванням особливостей комплексоутворення Os(VI) з H_2M у кислих та лужних розчинах [5; 7] досліджено сорбцію даного металу на отриманій індикаторній матриці. Інтервали кислотності середовища, в яких спостерігається вилучення Os(VI) за допомогою твердофазного реагенту (рис. 2), співпадають з умовами комплексоутворення Os(VI) з його аналогом у водних розчинах. Це дозволяє припустити, що за даних умов утворюються поверхневі сполуки Os(VI) певного складу. Не виключено, що це пов'язано із сорбцією певних хімічних форм даного іону. При pH 3–5 можливо вилучити до 99 % Os(VI) (рис. 2), а із слабколужного середовища (pH 8) – до 95 % Os(VI) при оптимальному часі сорбції 40 хв за умов кімнатної температури. Про це може свідчити і характер-

ний вигляд ізотерм сорбції Os(VI), отриманих за результатами його вилучення із $0,5 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-4}$ М розчинів (рис. 3).

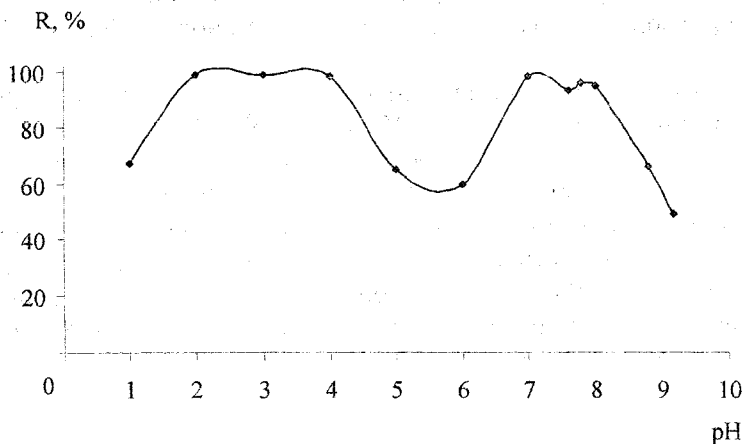


Рис. 2. Вплив pH середовища на сорбцію Os(VI) на модифікованій метилкремнієвій матриці ($C_{Os(VI)} = 3 \times 10^{-5}$ М, маса сорбенту 0,05 г, $V_{пр.} = 10$ см³)

Для горизонтальних ділянок ізотерм сорбції розраховано сорбційну ємність МК матриці за металом, яка склала $3,2 \times 10^{-3}$ ммоль/г (pH 3) і $5,3 \times 10^{-3}$ ммоль/г (pH 8). Враховуючи ємність МК за реагентом-модифікатором ($3,0 \times 10^{-3}$ ммоль/г), хімічні форми існування Os(VI) в аналіті за даної кислотності [9] та депротонування твердофазного реагенту при $pH > 5$, можна припустити, що у фазі сорбенту утворюються сполуки зі співвідношенням Os(VI) до H_2M від 1 : 1 до 2 : 1 залежно від кислотності розчину. За рахунок утворення біядерного комплексу Os(VI) з твердофазним H_2M величина сорбційної ємності сорбенту за металом більша в разі його вилучення із слабколужного середовища. Незважаючи на відмінність у ступенях вилучення Os(VI) залежно від pH розчину, практичний інтерес представляє можливість його вилучення та подальшого визначення у слабколужних розчинах. Так, у схемах визначення осмію, які включають його відокремлення та вловлювання OsO_4 , ступінь окиснення осмію в аналіті залежить від природи розчинника. У разі сорбції Os(VI) сорбентом, розробленим на основі МК матриці, з поглинальних розчинів NaOH, створення pH 8 є доцільнішим, оскільки зменшується вірогідність диспропорціонування Os(VI).

Спектри ДМФА елюатів H_2M (рис. 4, кр. 1) та Os(VI) (рис. 4, кр. 2), отриманих після сорбції, подібні між собою та корелюють відповідно зі спектрами ДМФА розчинів H_2M та біядерного комплексу Os(VI) з H_2M , вилученого у процесі концентрування флотациєю [4]. У видимій області спектра ДМФА елюату Os(VI) згладжується максимум даної смуги світлопоглинання, а у короткохвильовій – зміщується на 20 нм відносно максимуму спектра ДМФА елюату H_2M . Це підтверджує, що сорбція Os(VI) здійснюється за рахунок комплексоутворення з твердофазним реагентом. При збільшенні концентрації Os(VI) у вихідному розчині від 5×10^{-8} М до 3×10^{-5} М спостерігалася прямопропорційне збільшення оптичної густини максимуму смуги світлопоглинання елюату Os(VI) ($\lambda_{max} = 312$ нм). Результати проведеного дослідження покладено в основу методики спектрофотометричного визначення Os(VI) в лужних $5 \times 10^{-8} - 3 \times 10^{-5}$ М розчинах в умовах сорбції 0,05 г запропонованого сорбенту.

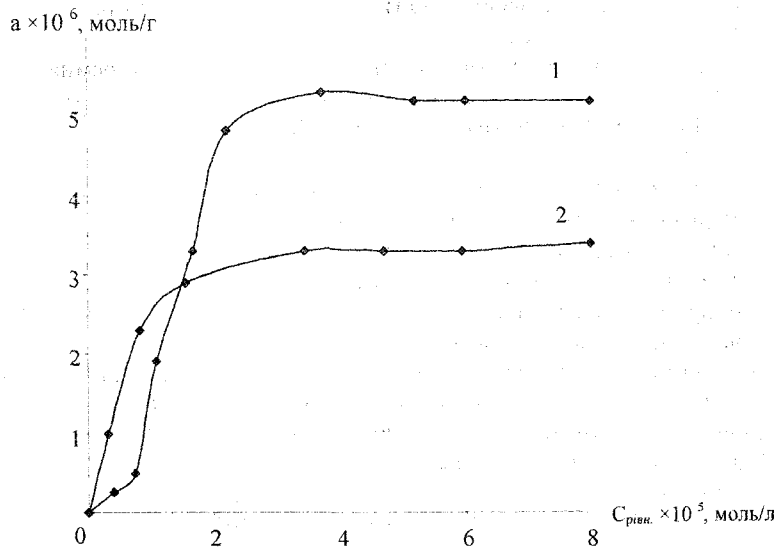


Рис. 3. Ізотерми сорбції Os(VI) на модифікованій метилкремнієвій матриці:
1 – рН 8; 2 – рН 3; маса сорбенту 0,1 г, $V_{пр}=10 \text{ см}^3$

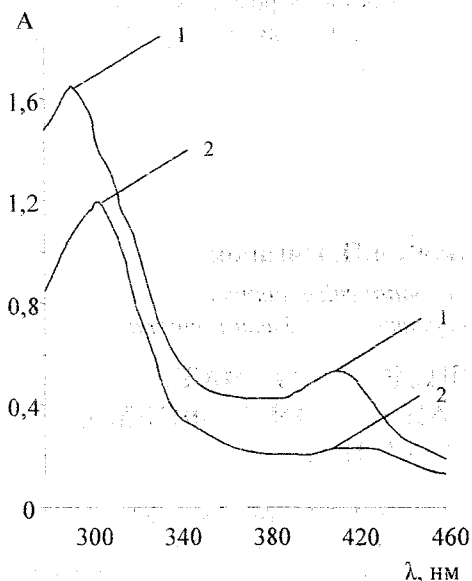


Рис. 4. Спектри диметилформамідних елюатів $1,5 \times 10^{-4}$ ммоль H_2M (1) та 3×10^{-4} ммоль Os(VI); об'єм елюату 5 см^3

Методика. У конічні колби вміщують $10\text{--}15 \text{ см}^3$ розчину рН 8 з концентрацією Os(VI) у межах $5 \times 10^{-8} \text{--} 3 \times 10^{-5} \text{ М}$, додають 0,02 г сорбенту та струшують протягом 40 хв. Після сорбції сорбент кількісно переносять на фільтр, промивають $2\text{--}5 \text{ см}^3$ розчину фонового електроліту (боратна буферна суміш рН 8). Обробляють ДМФА порціями по 1 см^3 , збираючи фільтрат у градувальну пробірку смісною 5 см^3 . Вимірюють оптичну густину отриманого розчину при 312 нм відносно ДМФА в кюветі з товщиною шару 1 см. За отриманими результатами будують градувальний графік для визначення вмісту Os(VI). В аналізованих розчинах з приблизно відомою кількістю Os(VI) можна проводити визначення методом порівняння оптичної густини аналізованого та стандартного розчинів.

Дану методику можна застосовувати для визначення осмію в концентратах, типу платинового, та сплавах в умовах виділення дистиляцією OsO_4 та подальшої сорбції Os(VI) з лужних поглинальних розчинів.

Бібліографічні посилання

1. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов / Ф. Бимиш. Ч. 1. – М., 1969. – 298 с.
2. Лосев В.Н. Сорбционно-фотометрическое определение осмия после его выделения из газовой фазы силикагелем, химически модифицированным меркаптогруппами /

- В.Н. Лосев, И.П. Бахвалова, Ю.В. Кудрина, А.К. Трофимчук // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 8. – С. 796–799.
3. Лосев В.Н. Сорбционно-фотометрическое определение осмия с применением кремнеземов, химически модифицированных производными тиомочевины / В.Н. Лосев, М.П. Бахтина, И.П. Бахвалова и др. // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т. 53, № 11. – С. 1170–1173.
 4. Чмиленко Ф.А. Спектрофотометрическое определение осмия с помощью 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тиопирона в концентратах и сплавах / Ф.А. Чмиленко, С.Н. Худякова // Журн. аналит. химии – 2008. – Т.63, № 5. – С.483–489.
 5. Чмиленко Ф.А. Комплексообразование осмия(VI) с 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тиопираном в щелочной среде / Ф.А. Чмиленко, С. Н. Худякова, И.Г. Виниченко и др. // Вопр. хим. и хим. технологии. – 2005. – № 1. – С. 32–36.
 6. Чмиленко Ф.О. Визначення осмію(VI) у присутності платини(IV), паладію(II), ауруму(III), аргентуму(I) і рутенію(VI) / Ф.А. Чмиленко, С.М. Худякова, О.О. Воропаєва // Вопр. хим. и хим. технологии. – 2005. – № 6. – С. 43–49.
 7. Чмиленко Ф.О. Комплексоутворення осмію(VI) з 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопіраном в кислому середовищі / Ф.О. Чмиленко, С.М. Худякова, А. Б. Вишнікін // Укр. хім. журн. – 2006. – Т. 72, № 6. – С. 102–106.
 8. Чмиленко Ф.А. Титриметрическое определение малых количеств осмия в газовом конденсате и шахтных водах / Ф.А. Чмиленко, С.Н. Худякова // Химия и техн. воды. – 2008. – Т.30, № 3. – С. 287–292.
 9. Чмиленко Ф.О. Хімічний стан та форми існування осмію в розчинах – аналітах, що підготовлені для хімічного аналізу / Ф.О. Чмиленко, С.М. Худякова, Т.С. Чмиленко // Вопр. хим. и хим. технологии. – 2007. – № 5. – С. 21–27.

Надійшла до редколегії 5.12.08

УДК 543.422.3+546.29

Т.В. Селіванова¹, А.Б. Вишнікін², Л.П. Циганок²

¹Криворізький державний педагогічний університет

²Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара

ІОННИЙ АСОЦІАТ 12-МОЛІБДОГЕРМАНАТУ З АСТРАФЛОКСИНОМ – НОВА АНАЛІТИЧНА ФОРМА ВИЗНАЧЕННЯ ГЕРМАНІЮ

Розроблено просту, швидко, високочутливу і селективну методику визначення Германію(IV) у вигляді іонного асоціату (ІА) 12-молібдогерманатного гетерополіаніону (ГПА) з поліметиновим барвником астрафлуксином. Утворення ІА не залежить від рН утворення ГПА в інтервалі рН 1,8-4,0 при концентрації молібдату $3,6 \cdot 10^{-3}$ М і є вибірковою при концентраціях H_2SO_4 0,3-0,5 М. Молярний коефіцієнт ІА складає $1,25 \cdot 10^5$ моль⁻¹·л·см⁻¹. Градувальний графік для визначення Германію(IV) лінійний у межах $4 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ М.

Германій є розсіяним елементом, сировиною, для одержання якого є різні промислові напівпродукти та відходи з дуже низьким його вмістом. Германій – важливий елемент для людини. І його надмірне акумулювання, і дефіцит мають своїм наслідком різні захворювання [9]. Так, надлишок германію веде до ниркової кольки, а його дефіцит може провокувати розвиток пухлин та раку [6]. Тому існує потреба в достатньо швидких та надійних методах визначення Германію у природ-