А 02.00.02
Е-29

Հայաստանի Հանրապետության
Գիտությունների Ազգային Ակադեմիա

Օրգանական Քիմիայի Ինստիտուտ

Արամ Արտաշի Եղիազարյան

Օրգանական հիմնային ներկանյութերի կիրառումը օսմիումի, պլատինի և ոսկու միկրոքանակների որոշման համար

Բ.00.02. Վերլուծական քիմիա
Բ.00.03. Օրգանական քիմիա

մասնագիտություններով քիմիական գիտությունների թեկնածուի
գիտական աստիճանի հայցման ատենախոսության

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

Ե ր և ա ն – 2000

Национальная Академия Наук Республики Армения
Институт Органической Химии

Егиазарян Арам Арташевич

Применение органических основных красителей для определения микрограммовых количеств осмия, платины и золота.

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальностям

02.00.02. **Аналитическая химия**
02.00.03. **Органическая химия**

Ереван - 2000

© National Library of Armenia OCR by Portmind

Ատենախոսության թեման հաստատվել է
ԵՊՀ քիմիական ֆակուլտետի խորհրդի կողմից

Գիտական ղեկավար
քիմիական գիտությունների դոկտոր, պրոֆեսոր,
Համբարձում Գուրգենի Խաչատրյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝

ՀՀ ԳԱԱ ակադեմիկոս,
քիմական գիտությունների դոկտոր, պրոֆեսոր
Կոստան Արտավազդի Կոստանյան

Քիմիական գիտությունների դոկտոր, պրոֆեսոր
Սասուն Տիգրանի Քոչարյան

Առաջատար կազմակերպություն՝
"Քար և սիլիկատներ"
Գիտա-արտադրական նախագծային ինստիտուտ ՊՓԲԸ (ք.Երևան)

Պաշտպանությունը կայանալու է 2001 թ. փետրվարի 2-ին ժամը 13^{00}-ին
ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական քիմիայի ինստիտուտին կից
010 Մասնագիտացված խորհրդի նիստում
(375094 ք.Երևան, Զաքարիա Քանաքեռցու փող.167ա.)

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ ՕՔԻ-ի գրադարանում

Սեղմագիրն առաքված է 30 դեկտեմբերի 2000 թ.

Մասնագիտական խորհրդի
Գիտական քարտուղար ք.գ.դ. է.Հ Չուխաջյան

Тема диссертации утверждена Советом химического факультета ЕГУ

Научный руководитель – Доктор химических наук, профессор
Амбарцум Гургенович Хачатрян

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор, академик НАН Республики Армения
Костан Артаваздович Костанян

доктор химических наук, профессор
Сасун Тигранович Кочарян

Ведущая организация:
ГЗАО Научно-производственный проектный институт «Камень и силикаты» (г.Ереван)

Защита диссертации состоится 2 февраля 2001 года в 13^{00} на заседании
Специализированного Совета 010 при Институте Органической химии НАН РА
(375094 г.Ереван, ул.Закария Канакерци, 167а).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ НАН РА
Автореферат разослан 30 декабря 2000 года

Ученый Секретарь
Специализированного Совета д.х.н. Э.О.Чухаджян

Հանրագիտարան
Գրադարան
5-2001

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Необходимость изучения распространенности платиновых металлов в природе для решения геохимических проблем, а также установление форм нахождения платиновых металлов в их основных промышленных источниках требует разработки новых современных методов определения микроколичеств платины, золота и, особенно, осмия во многих разнообразных природных объектах: метеоритах, горных породах, минералах, связанных с ультраосновными и основными породами, таких, как хромит, хальконидит, пирротин, магнетит и другие, минералах платиновых металлов, самородной платины, осмия, иридия.

Анализ большинства этих природных материалов, содержащих менее одного грамма платиновых металлов на тонну, представляет значительную трудность. До последнего времени приходилось довольствоваться определением в таких объектах лишь платины, палладия и золота. Теперь в них определяют все платиновые металлы (после пробирного обогащения), особенно осмий. В связи с возросшим значением элементов платиновой группы и золота в промышленности, особое внимание привлекает 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. Кроме того также анализируют богатые платиновыми металлами материалы, концентраты, чистые металлы лома, сплавы, применяемые в различных областях техники, в ювелирных и зубоврачебных изделиях, катализаторы в химических процессах органического синтеза, в измерительных приспособлениях (термопары и др.). Платиновые металлы применяются для создания лабораторных приборов и посуды в качестве высокотемпературных коррозионностойких электронных материалов. Разнообразие в перечисленных материалах соотношения платиновых металлов заставляют использовать при определении осмия, платины и золота самые различные методы их концентрирования, отделения от неблагоприятных металлов, разделения и определения. Все осуществляется физическими методами.

Анализ минералов из-за весьма малых навесок требует применения приемов микроанализа, чувствительных физико-химических мето-

© National Library of Armenia

дов определения, в частности экстракционно-абсорбциометрических методов. Среди физико-химических методов по доступности, простоте исполнения, надежности, селективности, высокой чувствительности и низким значениям предела обнаружения определяемого элемента отличаются экстракционно-абсорбциометрические методы.

Особенно высокая чувствительность экстракционно-абсорбциометрических определений обеспечивается при применении органических основных реагентов.

Таким образом, в связи с возрастающим применением в технике и важной ролью осмия, платины и золота все более возрастает интерес к их аналитической химии и повышаются требования к методам их определения. Это является актуальным вопросом современной аналитической химии платиновых металлов.

Цель настоящей работы - заключалась в исследовании изысканий новых органических основных красителей различного класса в качестве реагентов для экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств осмия, платины и золота. Одной из целей работы является расширение ассортимента этих красителей различного класса, содержащих гетероатомы.

Научная новизна. I. Впервые проведено систематическое исследование и возможность применения новых основных красителей различных классов для экстракционно-абсорбциометрического определения микроколичеств осмия (IУ). Из трифенилметановых красителей использован метиловый зеленый (МЗ) и фуксин (Фукс.) с содержанием лиофильных (NH_2) групп, из тиазиновых красителей - тионин (ТН), диметилтионин (ДМТ Аз.I), триметилтионин (ТМТ Аз.II)-тетраметилтионин - метиленовый голубой (МГ) и толуидиновый голубой (ТГ).

2. Впервые показана возможность применения новых основных красителей акридинового ряда акридинового желтого (АЖ) и тиазинового ряда - метиленового голубого (МГ) и толуидинового голубого (ТГ) для экстракционно-абсорциометрического определения микроколичеств платины (IУ).

3. Впервые показана возможность применения основных красителей тиазинового ряда - тионина (ТН), оксинового ряда - пиронина "Б" (ПБ) и азинового ряда - нейтрального красного (НК) для экстракционно-абсорбциометрического определения микроколичеств

золота (Ш) в сернокислой среде.

Для трех случаев изучены спектрофотометрические характеристики реагентов - красителей и экстракции соединений, на основании чего определена реакционноспособная форма реагентов.

Установлено, что реакционноспособными формами по отношению к основным красителям являются хлоридные анионные комплексы осмия (IУ), иодидные анионные комплексы платины (IУ) и бромидные анионные комплексы золота (Ш).

Установлен и состав образующихся ионных ассоциатов.

Установлены оптимальные условия двухфазного распределения, определены факторы извлечения, диапазоны определяемых концентраций осмия, платины и золота, определены доступные количества сопутствующих и мешающих ионов.

Разработаны высокочувствительные селективные экстракционно-абсорбциометрические методы определения осмия, платины и золота.

Разработанные методы были применены для определения осмия (IУ) в катализаторах методом добавок, для платины (IУ) в катализаторах органического синтеза, а также для определения золота(Ш) в медно-никелевых сульфидных рудах, промышленных водах ювелирных производств и в сточных водах.

Практическая ценность работы. Разработаны более I3 простых надежных, избирательных высокочувствительных методик экстракционно-абсорбциометрического определения осмия (IУ), платины (IУ) и золота (Ш) в катализаторах органического синтеза, в медно-никелевых сульфидных рудах, в производственных растворах, в сточных водах. Указанные красители применялись нами впервые и отличаются высокой чувствительностью, селективностью, избирательностью, воспроизводимостью и низким пределом обнаружения.

Оттиски опубликованных статей были затребованы специалистами Филадельфийского университета, США.

Апробация работы. Основные результаты работы неоднократно докладывались на научных сессиях профессорско-преподавательского состава Ереванского государственного университета в I996-2000 годах.

Публикации по теме диссертации. Основной материал работы опубликован в виде I3 научных статей и двух тезисов докладов НАН РА.

© National Library of Armenia

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ РАБОТЫ

Диссертационная работа состоит из двух частей: литературной (глава I) и экспериментальной (глава П). Первая часть диссертационной работы состоит из введения и литературного обзора. Обзор литературы посвящен экстракционно-абсорбциометрическим методам (с применением органических реагентов, содержащих гетероатомы) определения осмия (гл.I), платины (гл.П) и золота (гл.Ш), с обсуждением приведенных методов. В этих же главах даны общая характеристика элементов осмия, платины и золота, их физические и химические свойства и аналитические применения.

В экспериментальной части работы приводятся методики приготовления стандартных растворов осмия, платины и золота, описаны техника эксперимента. Приведены данные по применению органических растворителей. Приведены результаты исследования взаимодействия хлоросмиат (гл.I), иодоплатинат (гл.П) и бромаурат (гл.Ш), анионов с катионами органических основных реагентов - красителей различного класса. Установлены оптимальные условия экстракции для каждого элемента экстракционно-абсорбциометрическими методами. Проведено обсуждение впервые полученных результатов.

Диссертационная работа изложена на 173 страницах машинописного текста, содержит 39 рисунков, 61 таблицу, библиографический список, включающий 90 наименований отечественной и зарубежных авторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные растворы, аппаратура и план исследования. Определение осмия (IУ), платины (IУ) и золота (Ш) экстракционно-абсорбциометрическими методами с органическими основными красителями.

I. Стандартный раствор осмия (IУ) хлористоводородной кислоты $H_2[OsCl_6]$ готовили растворением точной навески оксида осмия (УШ) из стандартной ампулы с содержанием тетраоксида осмия (74%), последнее растворя в 5,0 N растворе хлористоводородной кислоты, прибавляя по каплям 65%-ный раствор гидразин-гидрата и нагревали до полного растворения оксида осмия (УШ).

Рабочий раствор осмия (IУ) - $H_2[OsCl_6]$ готовили разбавле-

нием исходного стандартного раствора соляной кислоты с pH 2,0.

2. Стандартный раствор платины (IУ) $H_2[PtCl_6]$ готовили растворением точной навески металлической платины (99,99%) в царской водке в смеси ($HCl + HNO_3$) с последующим удалением NO_2, при помощи разбавленного раствора HCl. Растворы платины с меньшими концентрациями готовили перед употреблением из исходного раствора платины в разбавленной HCl и использовали в течение рабочего дня.

3. Стандартный раствор золота (Ш) хлористоводородной кислоты $HAuCl_4$, запасной раствор приготовили растворением стандартной ампулы ($HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ - 48,77%), в 0,5 N соляной кислоте. Для получения рабочих растворов исходный раствор разбавляли дистиллированной водой или pH I,0 HCl, титр устанавливали экстракционно-абсорбциометрическим методом при помощи метиленового голубого.

4. Растворы красителей готовили растворением точной навески препаратов в соответствующем объеме дистиллированной воды и отфильтровали.

В случае неустойчивости водного раствора метилового зеленого применялись только свежеприготовленные растворы.

5. Растворы кислот готовили разбавлением концентрированной кислоты (HCl и H_2SO_4) водой, использованные кислоты и соли были квалификации "осч", "хч" или "чда". Нормальность растворов уточняли при помощи аэрометра.

6. Растворы KBr и KJ ($I.10^{-2}$М), солянокислого гидразина, гидрата гидразина, посторонних и мешающих ионов, приготовили растворением соответствующих солей в определенном объеме дистиллированной воды. Был использован 10%-ный раствор хлорида олова (П) марки "хч" готовили растворением соли в соляной кислоте при нагревании.

7. Органические растворители были квалификации "хч","чда", дополнительной очистке не подвергались. Были применены в качестве экстрагентов также бинарные смеси растворителей.

ПРИБОРЫ И АППАРАТУРА

Методика исследования.

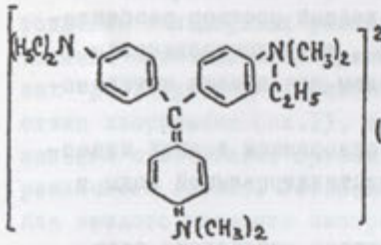
Спектры поглощения водных растворов красителей, органических экстрактов ионных ассоциатов и "холостых", а также значения ОП

© National Library of Armenia

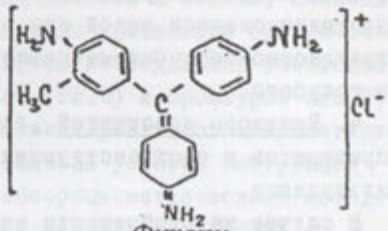
измеряли на спектрофотометре СФ-16. Равновесные значения pH водной фазы измеряли на pH-метре милливольтметре pH-121, экстракцию проводили из хлористоводородной, бромистоводородной и иодистоводородной водной фазы.

Формулы красителей.

Трифенилметановые красители

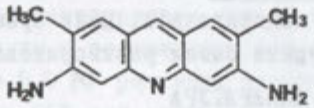


Метиловый зеленый



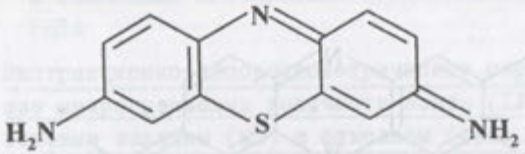
Фуксин

Акридиновый краситель

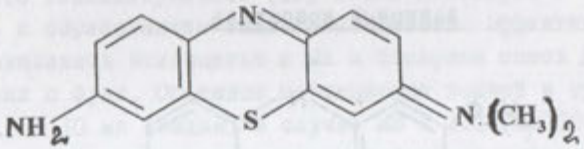


акридиновый желтый

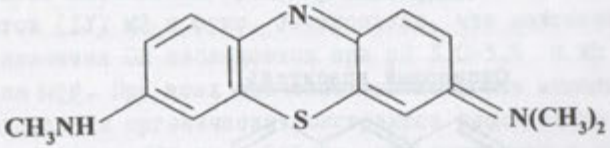
Тиазиновые красители



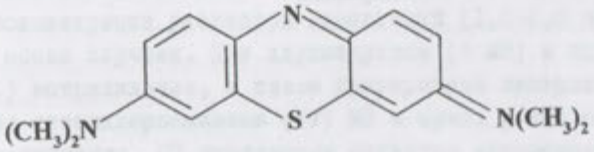
Тионин



Диметилтионин

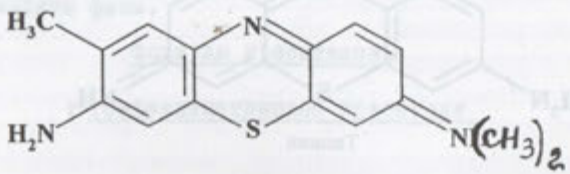


Триметилтионин



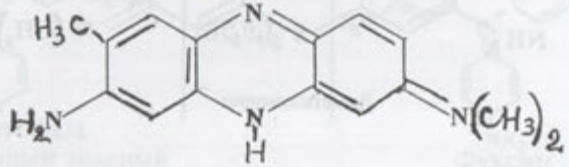
Тетраметилтионин

© National Library of Armenia



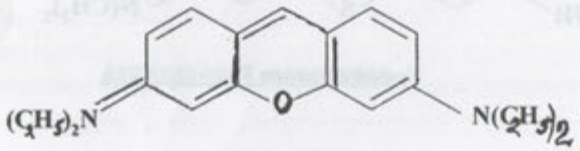
Толуидиновый Голубой

Азиновый краситель



Нейтральный Красный

Оксиновый краситель



Пиронин Б

ГЛАВА I. ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ОСМИЯ (IУ) С ОСНОВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВОГО РЯДА

I.а. Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств осмия (IУ) метиловым зеленым (МЗ) и фуксином (Фукс.).

Для определения микрограммовых количеств осмия (IУ) экстракционно-абсорбциометрическими методами МЗ и Фукс. (применялись нами впервые).

Показано, что гексахлоросмиат (IУ) взаимодействует с катионами МЗ и Фукс. с образованием ионных ассоциатов. Эффективными экстрагентами оказались этилацетат с МЗ и бинарная смесь ДХЭ с CCl_4 (9,5+0,5)мл с Фукс. Объемное соотношение водной и органической фаз I:I (по IO мл каждая) в случае МЗ и 2:I (по IO и 5 мл каждая) - в случае фуксина. Были сняты спектры поглощения экстрактов ИА, "холостых" и водных фаз красителей МЗ и фуксина. Максимумы светопоглощения наблюдаются при длине волны λ=630 нм (с МЗ) и λ=545 нм (с фукс.), снятых на спектрофотометре СФ-I6.

Установлены оптимальные условия образования и экстракции гексахлоросмиатов (IУ) МЗ и Фукс. Установлено, что максимальные и постоянные значения ОП наблюдаются при pH 3,0-3,5 с МЗ и pH 2,0 с фуксином по HCl. При всех значениях кислотности максимум на кривых светопоглощения органических экстрактов наблюдается при длине волны соответственно 630 нм и 545 нм, что совпадает с максимумом светопоглощения "холостого" экстракта и "водных" растворов красителей. Это значит, что экстрагируемая форма является одна и та же форма и в области pH и при высоких значениях кислотности. При оптимальной кислотности максимальная и постоянная значения ОП получаются при концентрации реагентов красителей (I,0-2,0 мл).0,05% растворов в обоих случаях. При двухминутном (с МЗ) и одноминутном (с Фукс.) встряхивании, а также однократной экстракции факторы извлечения гексахлоросмиатов (IУ) МЗ и Фукс. равны 89,5% и 97,77% соответственно. ОП экстрактов остается неизменной в течении 4-х часов с МЗ, а в случае фуксина - 50 мин. Диапазон определяемых содержаний осмия составляет 2,6-27,8 мкг Os/IO мл с МЗ, а в случае Фукс. 2,6-27,8 мкг Os/IO,0 мл. Значения молярных коэф-

© National Library of Armenia

фициентов светопоглощения

$\bar{\varepsilon}$ МЗ $= 4,6.10^4$ $\lambda_{max}=630$ нм $\bar{\varepsilon}$ фукс. $=1,0.10^{-5}$ $\lambda_{max}=555$ нм

Мольное соотношение компонентов в образующемся ионном ассоциате установлено методом прямой линии Асмуса. Кривые $1/V_R^n = f(1/m_A)$ прямолинейны только при n=I с МЗ и n=2 в случае с фуксином.

Изучено влияние ряда посторонних ионов на экстракцию ИА гексахлоросмиата (IУ) МЗ и Фукс. Экстракция с фуксином более чувствительна и селективна.

ГЛАВА I.2. ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ОСМИЯ (IУ) С ТИАЗИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

I.2.а. Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств осмия (IУ) с тетраметилтионином - метиленовым голубым (МГ) и толуидиновым голубым (ТГ).

Для определения микрограммовых количеств осмия (IУ) экстракционно-абсорбциометрическим методом тетраметилтионин или метиленовый голубой (МГ) и толуидиновый голубой (ТГ) - применялись нами впервые. Установлено, что гексахлоросмиат-анион образует с МГ и ТГ соединения экстрагирующиеся с МГ бинарной смесью ДХЭ+ CCl_4(9,5+0,5) мл, а в случае ТГ (дихлорэтаном) (ДХЭ). Максимумы светопоглощения наблюдаются при длине волны λ =655 нм с МГ и λ=640 нм с ТГ соответственно.

Для стабилизации и количественного образования хлоридного анионного комплекса осмия (IУ), а также выяснения степени влияния хлорид ионов на извлечения простой соли красителя была изучена зависимость ОП органических экстрактов от концентрации хлорид ионов в водной фазе. Выяснилось, что за счет повышения концентрации хлорид ионов (в виде KCl) повышается и значение ОП "холостых" экстрактов, следовательно, понижается и значение дифференциального ОП ИА - увеличивается степень извлечения

простой соли красителей в органическую фазу. Установлены оптимальные условия образования и экстракции хлоросмиатов с МГ и ТГ. Было выяснено, что максимальные и постоянные значения ОП экстрактов ИА наблюдаются в небольшом интервале кислотности pH 3,5-2,5 с МГ, а в случае ТГ - pH - I,0-2,0 по HCl. Дальнейшие исследования проводились при кислотности водной фазы соответственно при pH 3,0 с МГ и pH 2,0 с ТГ по HCl. При оптимальной кислотности максимальные и постоянные значения ОП ИА получаются при концентрации (0,8-2,0 мл).0,05% раствора МГ и (I,5-2,0 мл).0,I% раствора ТГ. Экстракционное равновесие достигается при одноминутном встряхивании в обоих случаях. При однократной экстракции факторы извлечения гексахлоросмиатом (IУ) МГ и ТГ равны 99,3% и 95,43% соответственно. ОП экстрактов ИА остается неизменной в течении с МГ I час, а в случае ТГ - I8 часов. Диапазон определяемых содержаний осмия составляет I0,I-46,35 мкг Os/I0 мл с МГ и 5,I5-72,I0 мкг Os /I0 мл с ТГ:

$\bar{\varepsilon}$ мг $=3,5.10^4$ $\lambda_{max}=640$ нм и $\bar{\varepsilon}$ ТГ $=2,52.10^4$ $\lambda_{max}=655$ нм

Пределы обнаружения (ПО), рассчитанные по $3S$ -критерию $C_{min}=0,15$ мкг Os /мл с МГ и $C_{min}=0,09$ с ТГ. Функция прямолинейна при n=2 соответственно с МГ и ТГ, следовательно, мольное соотношение гексахлоросмиата (IУ) к катионам МГ и ТГ в образовавшихся ИА равно I:2 в обоих случаях.

Изучено влияние ряда посторонних ионов на экстракцию ИА гексахлоросмиата (IУ) МГ и ТГ. Определению не мешают миллиграммовые количества Al, Mg, Ca, Zn, Cd, Co (П), Mn (П) и анионы SO_4^{2-} и Cl^- - в концентрации 0,5 моль/л. Определению мешают Au (Ш), Tl (Ш), Pd (П) и Pt (IУ) в обоих случаях. На основании полученных данных разработаны методики экстракционно-абсорбциометрического определения осмия (IУ) в катализаторах органического синтеза методом добавок с МГ и ТГ.

Проведена математическая обработка результатов определения осмия (IУ) в катализаторе с ТГ. Разработан экстракционно-абсорбциометрический метод определения микрограммовых количеств осмия (IУ) с ТГ с погрешностью 5,5%.

© National Library of Armenia

I.2.б. Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств осмия (IУ) - диметилтионином (Азур I) и триметилтионином (Азур П).

Для определения микрограммовых количеств осмия (IУ) экстракционно-абсорбциометрическими методами Аз.I и Аз.П применялись нами впервые. Установлено, что гексахлоросмия (IУ) взаимодействует с катионами Аз.I и Аз.П с образованием ИА. Эффективными экстрагентами оказались бинарные смеси ДХЭ+ CCl_4 (9,0 +I,0) мл для АзI, а для АзП (4,0+I,0)мл соответственно: λ_{max}=650 нм с Аз.I и λ_{max}=655 нм с Аз.П для трех случаев. Было установлено, что максимальные и постоянные значения ОП экстрактов наблюдаются при pH 3,0. Дальнейшие исследования проводились при кислотности водной фазы соответственно при pH 3,0 по HCl в обоих случаях. При оптимальной кислотности максимальные и постоянные значения ОП получаются при концентрации реагентов красителей (I,2-I,7 мл) - 0,05% раствора Аз.I и (I,2-I,4 мл)- 0,I% раствора Аз.П. При одноминутном встряхивании в обоих случаях, а также при однократной экстракции факторы извлечения гексахлоросмиатов (IУ) Аз.I и Аз.П равны R= =96,4% и 96,5% соответственно. ОП экстрактов остается неизменной в течение 20 часов с Аз.I , а в случае Аз.П - 2часа. Диапазон определяемых содержаний осмия составляет от 2,5-56,6 мкг O_s/I0 мл с Аз.I и I,25-38,5 мкг O_s/I0 мл

$\bar{\varepsilon}_{Аз.I}$ = I9800 λ_{max}=650 нм $\bar{\varepsilon}_{Аз.П}$ = 22200 λ_{max}=655 нм

Отношение гексахлоросмиата к катиону Аз.I и Аз.П в образующихся ИА равно I:2 в обоих случаях.

Изучено влияние ряда посторонних ионов на экстракцию ИА в гексахлоросмиата (IУ) Аз.I и Аз.П. Определению не мешают миллиграммовые количества Mn(П), Cu(П), Zn, Cd, Hg, Ni, Al(Ш) и анионы SO_4^{2-}, CO_3^{2-} - 0,5 моль/л. Определению мешают микрограммовые количества Pt(IУ), Au(Ш), Pd(П) с Аз.I, а в случае с Аз.П определению мешают микрограммовые количества Au (Ш), Tl (Ш), Pd (П), NO_3^- и PO_4^{3-} ионы. На основании полученных данных разработана методика экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств осмия (IУ) с Аз.I в катализаторах органического синтеза методом добавок. Коэффициент вариации w =I,4%.

I.2.в. Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств осмия (IУ) тиазиновым красителем тионином.

Для определения микрограммовых количеств осмия (IУ) экстракционно-абсорбциометрическим методом тионин (ТН) применялся нами впервые. Было установлено, что гексахлоросмиат (IУ) - анион образует с ТН соединение, экстрагирующееся ДХЭ с явлением осадкообразования. Образованный осадок флотируется ДХЭ и адсорбируется на стенках делительной воронки. Осадок незначительно растворяется в ДХЭ ($A_{соед./хол.}$ = 0,005), но хорошо растворилось в ацетоне. Таким образом, после разделения органической ДХЭ фазы, водную фазу осторожно выливали так, чтобы осадок флотировался бы ДХЭ и осаждался бы на стенках делительной воронки. В воронке на осадок добавляли ацетон в различных количествах. Максимальный объем ацетона 5,0 мл. Максимумы на спектрах светопоглощения наблюдаются при длине волны λ =600 нм. Оптимальная кислотность pH I,0 по HCl. Максимальные и постоянные значения ОП получаются при концентрации реагента (I,2-I,8 мл) - 0,05% раствора ТН. При двухминутном встряхивании и однократной экстракции (R =90,I6%), ОП экстрактов ИА остается неизменной 24 часа. Диапазон определяемой концентрации осмия составляет 2,58 - 30,9 мкг/I0 мл в водной фазе:

$\bar{\varepsilon}_{ТН}$ = 50000 λ=600 нм C_{min} = 0,I5 мкг O_s/мл.

Мольное соотношение гексахлоросмиата (IУ) к катиону ТН в образующемся ИА равно I:2.

Изучено влияние ряда посторонних ионов на экстракцию ИА гексахлоросмиата (IУ) ТН.

Разработан экстракционно-абсорбциометрический метод определения микрограммовых количеств осмия (IУ) ТН с коэффициентом вариации w =7,08%.

© National Library of Armenia

ГЛАВА II

II.I. ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЛАТИНЫ (IУ) ТИАЗИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ - МЕТИЛЕНОВЫМ ГОЛУБЫМ и ТОЛУИДИНОВЫМ ГОЛУБЫМ

Для определения микрограммовых количеств гексаиодоплатината (IУ) экстракционно-абсорбциометрическими методами метиленовым голубым (МГ) и толуидиновым голубым (ТГ) применялись нами впервые.

Установлено, что гексаиодоплатинат (IУ) взаимодействует с катионами МГ и ТГ с образованием ИА. Эффективными экстрагентами оказались бинарные смеси с МГ ДХЭ+CCl_4(5+5)мл, а в случае ТГ ДХЭ+CCl_4(3,5+I,5) мл. Были сняты спектры поглощения. Максимумы наблюдаются при длине волны λ =655нм с МГ и λ =635нм с ТГ. Максимальные и постоянные значения ОП экстрактов ИА наблюдаются с МГ при pH I,0, а в случае ТГ pH 2,0 по H_2SO_4. При оптимальной кислотности максимальная и постоянная значения ОП получаются при концентрации лиганда - (0,4-0,6 мл).10^{-2}М раствора иодида калия с МГ и (0,7-0,9 мл).I.10^{-2}М - иодида калия с ТГ. Оптимальная концентрация реагентов-красителей (I,4-2,0 мл)-0,05% раствора МГ и (I,4-2,0 мл).0,I% раствора ТГ. При двухминутном встряхивании в обоих случаях, а также при однократной экстракции R = 97,7% и R =96,43% соответственно с МГ и ТГ ОП экстрактов ИА остается неизменной в течение 50 часов с МГ, а в случае ТГ - 24 часа. Диапазон определяемых содержаний платины (IУ) составляет с МГ 2,49-89,59 мкг/I0 мл и 4,98-62,2 мкг/I0 мл с ТГ:

$\bar{\varepsilon}_{\lambda=655\,нм}$ мг = 76505 и $\bar{\varepsilon}_{\lambda=635\,нм}$ тг = 52000

C_{min} =0,02 мкг Pt /мл с МГ и C_{min} = 0,09 мкг Pt/мл (P =0,95 в обоих случаях). Мольное соотношение компонентов в ИА с МГ и ТГ равно I:I. Определению не мешают миллиграммовые количества Mg, Mn (II), Co (II), Cu(II), Pb, Al, Cd, Ni, Zn с МГ, а в случае с ТГ Co(II), Ni - I0 раз меньше, а Zn - I00 раз.

II.2. Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств платины (IУ) акридиновым красителем - акридиновым желтым.

Акридиновые красители являются хорошими реагентами для экстракционно - абсорбциометрического определения микроколичеств различных элементов. Однако, для благородных металлов до настоящего времени редко применялись. Нами впервые было установлено, что гексаиодоплатинат/Iу/- анион взаимодействует с акридиновым желтым /АЖ/, образуя ИА, который извлекается из водной фазы в органическую изобутилацетатом. Оптимальное соотношение объемов водной и органической фаз составляет 2:I/I0,0+ 5,0/ мл.

Максимальное светопоглощение наблюдается при длине волны λ= 460 нм, что дает основания считать образуещееся в системе соединения именно ИА. Максимальное и постоянное значения ОП бутилацетатных экстрактов обеспечивается при pH 2,0 по серной кислоте, Опытным путем доказано, что максимумы светопоглощения экстрактов "холостого", ИА и водного раствора одна и та же и в области pH и при высоких значениях кислотности (λ = 460 нм). Выяснилось, что при однократной встряхивании(R = 96,5%), при одноминутной экстракции при концентрации иодида калия (I,0-2,0 мл).I.10^{-2}м.

Оптимальная концентрация реагента- красителя(I,4-2,0мл)-0,05% раствора АЖ. Значения ОП экстрактов гексаиодоплатинатов АЖ остаются неизменными в течение 2 ч. Диапазон определяемых содержаний платины составляет I,87 -36 мкг Pt/мл.в водной фазе. $\bar{\varepsilon}_{460}$ = 2,I.10^4, C_{min}=0,0I6 мкг Pt/мл. Мольное отношение гексаиодоплатиата(IУ) к катиону АЖ в образовавшемся ионном ассоциате равно I:I.

На основании полученных данных был разработан экстракционно абсорбциометрический метод определения платины (IУ) с АЖ в катализаторах органического синтеза. В стандартном образце катализатора было 0,5% платины, разработанным методом найдено 0,498% (S_r= I,57.10^{-2}).

ГЛАВА III. ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА (III) С ОСНОВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ.

III.I. Исследование экстракции соединения ацидокомплекса золота(III) с основным красителем тиазинового ряда-тионином в сернокислой среде.

Для экстракционно - абсорбциометрического определения микрограммовых количеств золота(III) ранее был использован тионин (ТН) в солянокислой среде. Этот краситель применяется нами впервые в сернокислой среде. Установлено, что бромаурат взаимодействует

© National Library of Armenia

ТН в сернокислой среде, образуя ИА, который экстрагируется бутилацетатом. Оптимальная кислотность водной фазы pH I,0 по H_2SO_4. Для количественного извлечения образующегося ИА достаточно однократного экстрагирования в течение I мин (R =89,0%). Оптимальное соотношение объёмов органической и водной фаз от I:I до I:3. Практически полное извлечение ИА бромаурата (Ш) ТН в органическую фазу имеет место при использовании (I,2-2,0 мл). 10^{-2} моль/л лиганда - KBr и (0,8-2,0 мл).0,05%-ного раствора ТН. Диапазон определяемого содержания золота составляет 0,5-0,35мкг Au/I0 мл водной фазы: $\bar{\kappa}$= 8,0.10^4. Мольное соотношение компонентов I:I. В оптимальных условиях образования и экстракции бромаурата (Ш) ТН изучено влияние ряда катионов и анионом на избирательность экстракции. Определению золота (Ш) мешают соизмеримые количества Pt (IУ) и Pd (П). На основании полученных данных разработан экстракционно-абсорбциометрический метод определения золота в катализаторах и золотосодержащих сульфидных рудах.

Ш.2. Экстракционно-абсорбциометрическое определение микроколичества золота (Ш) с основными красителями оксинового ряда - пиронином "Б" и азинового ряда - нейтральным красным.

Представитель оксинового ряда пиронин "Б" (ПБ) и азинового ряда - нейтральный красный (НК) содержат гетероатомы кислорода (ПБ) и 2 атома азота (НК) соответственно.

Нами изучена возможность применения этих красителей для определения микрограммовых количеств золота (Ш) в сернокислой среде экстракционно-абсорбциометрическими методами. Использованные красители для этой цели в сернокислой среде в литературе не описаны. Максимумы светопоглощения наблюдаются при длине волны λ =555 нм (с ПБ) и λ =535 нм (с НК) соответственно. ОП достигает максимального значения при концентрации лиганда(0,5-0,7мл). .10^{-2} М (с ПБ) и (I,0-2,0 мл).I.10^{-2} м (с НК) и при концентрации реагента ПБ (0,7-I,2).10^{-3} моль/л, а в случае НК (I,2-2,0 мл).0,0I25%. При однократной экстракции и одноминутном встряхивании в обоих случаях образовавшийся ИА переходит из водной фазы в органическую. Процент извлечения R =92,7% с ПБ и R =80,0% с НК. Образовавшийся ИА устойчив в течении 22 часов

с ПБ, а в случае НК - 8 часов. Диапазон определяемых содержаний золота составляет 2,2-30,0 мкг Au /5,0 мл водной фазы с ПБ, а в случае НК - 0,5-I0,0 мкг Au /5,0 мл водной фазы: $\bar{\kappa}$ =II.10^5 с ПБ, а в случае НК -C_{min} =0,03 мкг Au /мл, $\bar{\kappa}$ =7,9.10^4. Мольное отношение бромаурата к катионам ПБ и НК в образующемся ионном ассоциате равно I:I в обоих случаях. При исследовании влияния посторонних ионов установлено, что определению I3,0 мкг Au/5,0 мл водной фазы не мешают миллиграммовые количества Al, Ca, Mg, Zn, Co(П), Cu(П), молярные количества нитрата и хлоридионов, а в случае НК определение 5,0 мкг Au /5,0 мл можно проводить в присутствии граммовых количеств Mg, миллиграммовых количеств Al, Co, Zn, Ni, Cd, Cu(II), Mn(II) молярных количеств хлорид и нитрат-ионов. Определению мешают Pt (IУ), Pd (П) и Tl(Ш) в обоих случаях.

На основании полученных результатов разработана методика экстракционно-абсорбциометрического определения золота в катализаторах с ПБ, а также разработана методика экстракционно-абсорбциометрического определения золота с НК в производственных растворах Ереванской ювелирной фабрики.

В Ы В О Д Ы

I. Впервые, для определения микрограммовых количеств осмия (IУ), использованы основные красители трифенилметанового ряда метиловый зеленый и фуксин и тиазинового ряда тионин, диметилтионин, триметилтионин, тетраметилтионин, а также толуидиновый голубой.

2. Впервые нами доказана возможность взаимодействия в водной фазе гексаиодоплатинат (IУ) аниона с основными красителями - акридиновым желтым - тетраметилтионином и толуидиновым голубым.

3. Впервые изучено взаимодействие бромаурат-аниона с основными красителями тиазинового ряда - тионином, оксинового ряда - пиронином Б и азинового ряда - нейтральным красным в сернокислой среде.

4. На основании установленных нами оптимальных условиях экстракции, разработано более I3 методик экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств осмия (IУ), платины (IУ) и золота (Ш) в катализаторах, сульфидных рудах и

© National Library of Armenia

промстоках. Приведена математическая обработка результатов.

Разработанные нами методики отличаются: I) простотой выполнения и аппаратура вполне доступна для производственных лабораторий; 2) высокой чувствительностью, низким пределом обнаружения, имеют большую избирательность; 3) быстротой выполнения.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

I. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. Экстракционно-абсорбциометрическое определение микроколичеств золота (Ш) тионином в сернокислой среде. Зав.лаборат., 1998, т.64, № II, с.I5-I7.

2. Геокчян Н.О., Микаелян Дж.А., Егиазарян А.А., Хачатрян А.Г. Исследование экстракции бромаурата золота (ш) с основным красителем азинового ряда - нейтральным красным экстракционно-абсорбциометрическим методом в сернокислой среде. Уч.зап.ЕГУ, 1998, № I, с.59-63.

3. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. Изучение взаимодействия бромаурата с пиронином "Б" в сернокислой среде. Уч.зап.ЕГУ, 1998, № 2, с.II0-II2.

4. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. Изучение взаимодействия иодидного комплекса платины (IУ) с основным красителем акридиновым желтым. ДНАН РА, 1999, т.99, № 2 , с.I89-I93.

5. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств осмия (IУ) тиазиновым красителем метиленовым голубым. Уч.зап.ЕГУ, 1999, № 2, с.I26-I29.

6. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств осмия (IУ) трифенилметановым красителем метиловым зеленым. Хим.ж.Армении, 1999, т.52, № 4, с.I0-I5.

7. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств осмия (IУ) с основным красителем тиазинового ряда толуидиновым голубым в солянокислой среде. ДНАН РА, 2000, т.I00, № 2, с.

8. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств платины (IУ) тиазиновым красителем толуидиновым голубым в сернокислой среде. Уч.зап.ЕГУ,2000,№2,с.73-76.

9. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А.,Микаелян Дж.А.и Хачатрян А.Г. Экстракционно-абсорбциометрическое определение платины (IУ) органическими основными красителями. В сб.Тезисы докладов химич.науки Армении на пороге XXI века,Ереван,2000,I8-20.05, с.I92.

I0. Егиазарян А.А.,Геокчян Н.О., Микаелян Дж.А. и Хачатрян А.Г. Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств осмия (IУ) органическими основными красителями. В сб.:Тезисы докладов Химич.науки Армении на пороге XXI века, Ереван, 2000, I8-20.05, с.I9I.

II. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А.и Хачатрян А.Г. Экстрационно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств платины (IУ) метиленовым голубым. Уч.зап.ЕГУ, 2000, № 2, с.

I2. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А.,Микаелян Дж.А.и Хачатрян А.Г. Экстракционно-абсорбциометрическое определение микроколичеств осмия (IУ) трифенилметановым красителем фуксином. Зав.лаб. 2000 (в печати).

I3. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А.,Микаелян Дж.А.и Хачатрян А.Г. Изучение взаимодействия хлоросмиата (IУ) с тиазиновым красителем диметилтионином. Уч.зап.ЕГУ,2000 (в печ.).

I4. Геокчян Н.О.,Егиазарян А.А.,Микаелян Дж.А.и Хачатрян А.Г. Изучение взаимодействия хлоросмиата (IУ) с тиазиновым красителем - триметилтионином.Хим.ж.Армении, 2000, т. ,с. (в печ.).

I5. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А.,Микаелян Дж.А.и Хачатрян А.Г. Изучение взаимодействия хлоросмиата (IУ) с тиазиновым красителем тионином. Уч.зап.ЕГУ, 2000 (в печати).

Другие опубликованные работы

I. Геокчян Н.О., Авакян К.Х., Егиазарян А.А.,Микаелян Дж.А. и Хачатрян А.Г. Экстракционно-абсорбциометрическое определение золота (Ш) с ривенолом в солянокислой среде. ДНАН РА, 1999, №3,с.258-26I.

2. Геокчян Н.О., Авакян К.Х., Егиазарян А.А.,Микаелян Дж.А. и Хачатрян А.Г. Изучение взаимодействия бромаурата с ривенолом

© National Library of Armenia

экстракционно-абсорбциометрическим методом в сернокислой среде. Уч.зап.ЕГУ, 1999, № 1, с.71-74.

3. Геокчян Н.О., Авакян К.Х., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А. и Хачатрян А.Г. Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств платины (IУ) акридиновым красителем ривенолом в сернокислой среде. Хим.ж.Армении, 2000, т.53, № 1-2, с.45-49.

4. Геокчян Н.О., Авакян К.Х., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А. и Хачатрян А.Г. Ривенол - как новый реагент для экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств палладия (П).
Уч.зап.ЕГУ, 2000, № 2, с.78-80.

5. Геокчян Н.О., Авакян К.Х., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А. и Хачатрян А.Г. Экстракционно-флуорометрическое определение микрограммовых количеств золота (Ш) ривенолом в солянокислой среде. Хим.ж.Армении, 2000, т.3-4, с.

6. Микаелян Дж.А., Геокчян Н.О., Авакян К.Х., Егиазарян А.А. и Хачатрян А.Г. Органический основной краситель ривенол как аналитический реагент для экстракционно-абсорбциометрические определения микроколичеств золота (Ш), платины (IУ) и палладия (П), а также экстракционно-флюрометрическое определение золота (Ш) в солянокислых и сернокислых средах. Тез.докл.Хим. наука Армении на пороге XXI века. Ереван, 2000, 18-20.05, с.193.

15.05.2014

Արամ Արտաշի Եղիազարյան

Օրգանական հիմնային ներկանյութերի կիրառումը օսմիումի, պլատինի և ոսկու միկրոքանակների որոշման համար

Աշխատանքը նվիրված է օսմիումի (IV), պլատինի (IV) և ոսկու (III) հալոգենիդային անիոնային կոմպլեքսների փոխազդեցությանը տարբեր դասերի օրգանական հիմնային ներկանյութերի հետ: Հետազոտվել և հաստատվել են այդ փոխազդեցությունից առաջացած իոնական ասոցիատների լուծահանման օպտիմալ պայմանները:

Նշված տարրերի միկրոքանակների որոշման համար կիրառվել է էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրական եղանակը:

Առաջին անգամ օսմիումի (IV) որոշման համար կիրառվել են տրիֆենիլմեթանային շարքի երկլիցք կատիոն մեթիլ կանաչը և միալիցք կատիոն ֆուքսինը աղաթթվային միջավայրում:

Առաջին անգամ օսմիումի (IV) որոշման համար կիրառվել են նաև թիազինային շարքի ներկանյութեր թիոնինը, դիմեթիլթիոնինը, տրիմեթիլթիոնինը, տետրամեթիլթիոնինը և տոլուիդինային կապույտը աղաթթվային միջավայրում:

Որպես լիգանդ յոդիդ-իոնը օգտագործելը հնարավորություն է ստեղծել իրականացնելու պլատինի լուծահանումը օրգանական հիմնային ներկանյութեր՝ ակրիդինային դեղինով, մեթիլենային կապույտով և տոլուիդինային կապույտով ծծմբաթթվային միջավայրում:

Առաջին անգամ ոսկու (III) որոշման համար կիրառվել են թիազինային շարքի ներկանյութ թիոնինը, օքսինային շարքի ներկանյութ պիրոնին Բ-ն և ազինային շարքի ներկանյութ չեզոք կարմիրը, որպես լիգանդ օգտագործելով բրոմիդ-իոնը ծծմբաթթվային միջավայրում:

Ուսումնասիրված և հաստատված լուծահանման օպտիմալ պայմանների հիման վրա մշակվել են տասից ավելի մեթոդիկաներ կատալիզատորներում, սուլֆիդային հանքերում, ինչպես նաև ոսկերչական գործարանների արտադրական ջրերում օսմիումի (IV), պլատինի IV) և ոսկու (III) միկրոքանակների էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրական որոշման համար: Մշակված եղանակները աչքի են ընկնում իրենց բարձր զգայունությամբ, պարզությամբ, հուսալիությամբ, կատարման արագությամբ և իրականացման համար չեն պահանջում թանկարժեք սարքավորումներ:

© National Library of Armenia

© National Library of Armenia