

вспомогательных веществ (NaHCO_3 , лимонная кислота) нельзя применять кислотно-основное титрование.

РЕЗЮМЕ. Показано, що в межах значень рН водної фази 8—12 комплекси міді (II) з макроциклічними тетрамінами Куртіса екстрагуються хлороформними розчинами ібупрофену у вигляді йонних асоціатів з максимумом поглинання при 540 нм. Оптична густина екстрактів пропорційна концентрації ібупрофену в інтервалі 0.1—2 мкг/мл, що використано для розробки методики його кількісного визначення у таблетованих формах.

SUMMARY. It's shown that copper (II) complexes with Curtis macrocyclic tetramines may be extracted as colored ionic associates with absorbance maximum about 540 nm. Extracts' absorbance depends linearly from ibuprofen concentration in the range 0.1—0.2 mg/ml. These peculiarities are used for the ibuprofen quantitative determination in the pill-like forms.

1. *Международная фармакопея.* Изд. 3-е, ВОЗ. -Женева, 1983. -С. 165—167.
2. *European Pharmacopoeia* 4. -2002. -Р. 1359—1360.

Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського
НАН України, Одеса

Поступила 20.07.2007

УДК 542.61;543.94

Ж.О. Кормош, С.І. Корольчук, Я.Р. Базель

ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ОСМІЮ ПОЛІМЕТИНОВИМ БАРВНИКОМ *

Показано, що аніонні хлоридні комплекси Os (IV) вилучаються сумішами органічних розчинників у вигляді йонних асоціатів з поліметиновим барвником. Встановлено оптимальні умови утворення екстрагованих сполук та їх основні спектрофотометричні характеристики. Розроблено методику визначення малих кількостей осмію.

Основні задачі аналітичної хімії осмію — розробка надійних та експресних методів визначення його малих кількостей у природних та промислових об'єктах — у гірських породах, рудах, концентратах, у технологічних розчинах, деяких матеріалах, інколи в об'єктах довкілля [1]. Складність визначення осмію пов'язана з тим, що в розчинах він проявляє різні ступені окиснення, існує у різноманітних хімічних формах, які можуть легко взаємоперетворюватися [1—6].

Для визначення осмію відомо декілька методів з використанням органічних реагентів похідних тіосечовини, піразолону та інших [7, 8], а також барвників різних класів [9, 10] (табл. 1).

Незважаючи на розвиток та широке використання фізичних методів визначення осмію спектрофотометричний метод до цих пір займає вагомє місце в контролі виробництва та в практиці дослідницьких лабораторій. До переваг фотометричних методів слід віднести експресність та широкий ін-

* Робота виконана при частковій фінансовій підтримці міністерств освіти і науки України (грант № М/177-2006) і Словацької Республіки (грант № FPVV SK-UA-00806) та Grant Agency VEGA SR (project № 1/4450/07).

© Ж.О. Кормош, С.І. Корольчук, Я.Р. Базель, 2008

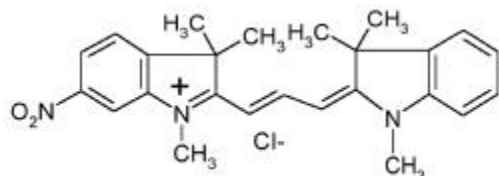
Порівняльна характеристика спектрофотометричних методик визначення осмію

Реагент	Ступінь окиснення	Лінійність калібрувального графіка, мкг/мл	pH	$\epsilon \cdot 10^{-5}$ (чутливість, мкг/см ²)	Література
Антрапілова кислота	+8, +6, +4	2—6	5.5—6.5	— (0.008)	[7, 8]
Гіосечовина	+8, +4	5—50	2.0—4.0 М НСІ	905 (5.0)	[7, 8]
Діантипірилметан	+4	20—200	3.0—6.0 М НСІ	0.10 (—)	[7]
Метилловий зелений	+4	2.6—27.8	4.0—0.5 М НСІ	0.46 (—)	[9]
Триметилтіонін	+4	1.25—38.5	4.0—3.0 М НСІ	0.22 (—)	[10]
бНІК	+4	0.4—15.0	1.0—3.0 М Н ₃ Р ₄	2.36 (0.001)	Дана робота

тервал визначуваніх концентрацій [1]. Екстракційно-фотометричні методики визначення мікро кількостей елементів з використання поліметинових барвників характеризується високою чутливістю та непоганою селективністю [11—13]. Однак для визначення осмію вони раніше не використовувались.

Метою даної роботи було вивчення екстракції іонних асоціатів (ІА) осмію з поліметиновим барвником та розробка нової методики його екстракційно-фотометричного визначення.

Нами досліджений поліметиновий барвник 1,3,3-триметил-6-нітро-2-3-(1',3',3'-триметил-2'-індолін-іден)-пропініл-3'-Н-індолюю хлорид (бНІК):



Його протолітичні та оптичні характеристики описані у роботі [14].

Вихідний розчин осмію (10^{-2} моль/л) готували розчиненням точної наважки $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ (ALDRICH) у 5 моль/л хлоридній кислоті з наступним додаванням відновника для переведення Os (VI) в Os (IV) згідно з [9, 15]. Розчин з меншою концентрацією осмію отримували відповідним розведенням вихідного в день експерименту. Концентрацію хлорид-іонів у розчині створювали введенням KCl. Водний розчин барвника готували за точною наважкою його хлоридної солі. Кислотність середовища регулювали введенням оцтово-ацетатною буферного розчину, фосфатної кислоти чи гідроксидом натрію.

Екстракцію проводили збовтуванням рівних об'ємів водної та органічної фаз (по 5 мл) у градуйованих пробірках з притертими пробками. Після розділення фаз екстракти центрифугували і вимірювали оптичну густина на фотоколориметрі КФК-2

МП або спектрофотометрі СФ-2000. Паралельно проводили контрольний дослід (без осмію). Значення pH розчинів контролювали іонміром И-160 М із скляним (ЭС-10603) та хлорсрібним (ЭСР-10103 електродами).

Попередні дослідження показали, що аніонні хлоридні комплекси Os (IV) з бНІК у водному середовищі утворюють іонний асоціат (ІА). Встановлено, що для його екстракції не придатні ні інертні (аліфатичні, ароматичні вуглеводні), ні активні (кетони, спирти, ефіри, нітропохідні вуглеводнів) розчинники. Перші практично не вилучають ІА, інші добре вилучають як ІА, так і хлоридну сіль барвника. У зв'язку з цим вивчали можливість використання сумішей інертних (ІР) та активних (АР) розчинників для екстракції ІА Os (IV).

У дослідженій системі виявлено синергетичний ефект — значне покращення вилучення ІА Os (IV) сумішами органічних розчинників у порівнянні з індивідуальними екстрагентами. Причому на екстракцію впливає природа та концентрація як АР, так і ІР. Кращими виявились бінарні суміші аліфатичних або ароматичних вуглеводнів та CCl_4 з кетонами або дихлоретаном (ДХЕ). При концентрації дихлоретану в суміші з ароматичними вуглеводнями понад 5 % (об.) спостерігається вилучення ІА Os (IV), яке досягає максимуму при вмісті в межах 15—40 % (об.) (рис. 1). Якщо ж як екстрагент використовувати суміші CCl_4 з ДХЕ, то для вилучення ІА Os (IV) необхідний більший вміст ДХЕ (10—45 % (об.)). Ще більший вміст ДХЕ повинен бути при екстракції ІА сумішами ДХЕ з гексаном (25—55 % (об.)). Таку закономірність можна пояснити значно меншим значенням діелектричної проникності та сольватуючої здатності гексану і CCl_4 , ніж ароматичних вуглеводнів [16]. Встановлено, що введення 0.1—0.3 мл диметилформаміду у водну фазу приводить до практично повного усунення сигналу „холостого досліджу” (без осмію).

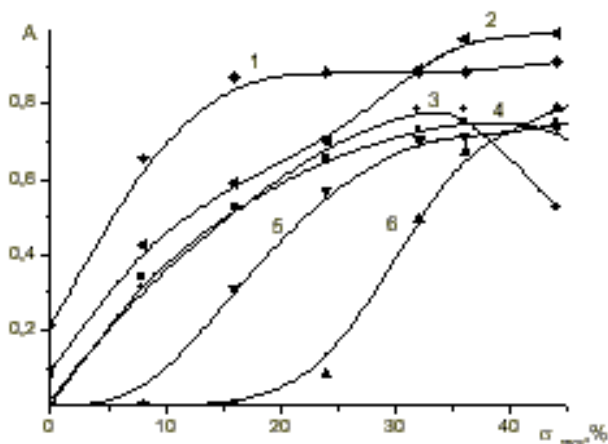


Рис. 1. Залежність оптичної густини екстрактів ІА осмію від вмісту дихлоретану: 1 — бензен; 2 — *o*-ксилен; 3 — *m*-ксилен; 4 — толуен; 5 — CCl_4 ; 6 — гексан. $C_{\text{Os}} = 1.2 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1.9$; $C_{\text{бНІК}} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{\text{СІ}} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $l = 0.3$ см.

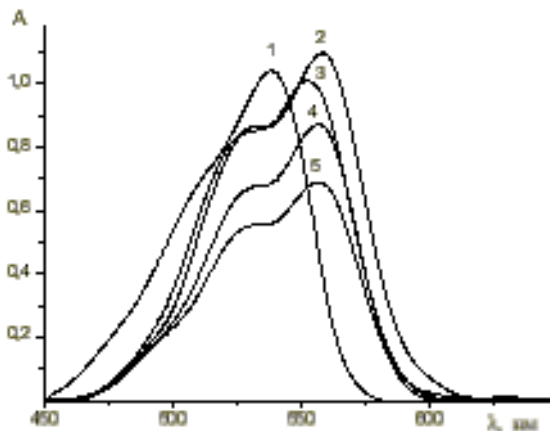
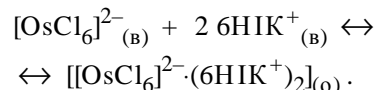


Рис. 2. Спектр поглинання водного розчину бНІК (1) та екстрактів ІА осмію з бНІК: 2 — бензен : ДХЕ = 4:1; 3 — гексан : ДХЕ = 1:1; 4 — толуен : ДХЕ = 3:2; 5 — CCl_4 : ДХЕ = 4:1.

Досліджено вплив кислотності середовища та концентрації бНІК на екстракцію ІА осмію. Кращі результати отримані при екстракції із фосфатно кислого середовища. ІА кількісно вилучаються при концентрації фосфатної кислоти 1—4 моль/л, що робить їх зручними аналітичними формами для екстракційно-фотометричного визначення осмію. Із збільшенням концентрації барвника екстракція ІА зростає, досягаючи максимуму при концентрації бНІК $(1.0\text{—}2.5) \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Рівновага екстракції досягається за 30—40 с. Оптична густина екстрактів залишається незмінною не менше 3 год. Забарвлені екстракти підлягають закону Бера в інтервалі 0.38—15.22 мкг осмію.

Молярне співвідношення компонентів в утворених ІА визначали методами ізомолярних серій, Асмуса та зсуву рівноваги. Враховуючи отримані дані, а також відомості про стан комплексних форм Ос (IV) з хлорид-йонами в розчині в аналогічних умовах [5, 6], утворення та екстракцію ІА осмію можна представити у наступному вигляді:



В оптимальних умовах утворення та екстракції ІА осмію досліджені молекулярні спектри світлопоглинання екстрактів (рис. 2). Вони є ідентичними з молекулярними спектрами водних розчинів самого барвника. Незначне батохромне зміщення максимуму поглинання екстрактів ІА пояснюється ефектом сольватохромії. Розраховані основні характеристики екстрактів ІА осмію наведено у табл. 2.

На екстракцію ІА осмію не впливають $10^3\text{—}10^4$ -кратні кількості іонів лужних та лужно-земельних елементів, Al (III), Mn (II), Ni (II), Cr (III), Co (II), Fe (III), Cd (II), Zn (II).

Т а б л и ц я 2

Спектрофотометричні характеристики екстрактів ІА Ос (IV) з бНІК

Екстрагент	λ_{max} , нм	$\epsilon \cdot 10^{-5}$	$A_{\text{к}}/A_{\text{х}}$	R, %
<i>o</i> -Ксилен : ДХЕ (3:2)	558.2	2.36	4.6	95.1
Толуен : ДХЕ (3:2)	561.4	2.05	16.2	90.8
Бензен : ДХЕ (4:1)	560.0	2.18	35.3	91.2
Гексан : ДХЕ (1:1)	555.7	2.13	7.0	91.0
CCl_4 : ДХЕ (4:1)	559.7	1.59	6.4	72.6

На основі проведених досліджень розроблено нову методику екстракційно-фотометричного визначення мікрокількостей осмію, яку наведено нижче.

В пробірки із притертими пробками вносили досліджуваній розчин, що містив 0.4—15.0 мкг осмію, 0.5 мл 19 моль/л H_3PO_4 , 0.2 мл розчину диметилформаміду, 0.8 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М бНІК, доводили дистильованою водою до 5 мл і екстрагували 5 мл суміші толуен : дихлоретан (3:2) на протязі 1 хв. Екстракт відділяли, центрифугували та вимірювали оптичну густина на спектрофотометрі ($\lambda_{\text{опт}} = 561.4$ нм, $l = 0.3$ см) відносно екстракту контрольного досліді (без осмію). Вміст осмію визначали за калібрувальним графіком, побудованим при ідентичних умовах.

Т а б л и ц я 3

Результати визначення осмію (мкг) в модельних розчинах ($n = 5$; $P = 0.95$)

Введено	Знайдено	
	$X_{\text{сер}} \pm \Delta X$	S_r
1.14	1.15 ± 0.05	0.035
3.42	3.43 ± 0.11	0.030
8.74	8.72 ± 0.33	0.026
12.16	12.14 ± 0.29	0.019

Методика апробована при визначенні осмію у модельних розчинах. Результати наведені у табл. 3.

Як видно із проведених досліджень, Os (IV) в присутності хлорид-іонів із БНІК утворює іонний асоціат, який добре вилучається сумішами органічних розчинників, має високе значення молярного коефіцієнту світлопоглинання ($\epsilon = (1.59\text{—}2.36) \cdot 10^5$ л/моль·см) і може бути ефективною аналітичною формою для визначення осмію.

РЕЗЮМЕ. Показано, что анионные хлоридные комплексы Os (IV) извлекаются смесями органических растворителей в виде ионных ассоциатов с полиметиновым красителем. Определен состав, основные спектрофотометрические характеристики экстрагированных соединений и оптимальные условия их образования. Разработана методика определения малых количеств осмия.

SUMMARY. The anionic chloride complexes of Os (IV) are extracted by the mixtures of organic solvents as an ionic associate it is shown. The composition, basic spect-

rophotometric characteristics of extracted compounds and optimum terms of their formation have been estimated. The method of determination of a few of osmium is developed.

1. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Под ред. Ю.А. Золотова, Г.М. Варшала, В.М. Иванова. -М.: Едиториал УРСС, 2003.
2. Кубракова И.В., Мясоедова Г.В., Шумская Т.Ф. и др. // Журн. аналит. химии. -2005. -**60**. -С. 536—541.
3. Чмиленко Ф.А., Худякова С.Н. // Там же. -2005. -**60**. -С. 1141—1146.
4. Лосев В.Н., Кедрин Ю.В., Трофимчук А.К., Комозин П.Н. // Там же. -2004. -**59**. -С. 614—620.
5. Москвин Л.Н., Шматко А.Г. // Журн. неорган. химии. -1988. -**33**. -С. 1229—1234.
6. Буслаева Т.М., Симанова С.А. // Координац. химия. -2000. -**26**. -С. 403—411.
7. Гинзбург С.И., Езерская Н.А. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. -М.: Наука, 1972.
8. Бимшиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. -М.: Мир, 1969.
9. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. // Хим. журн. Армении. -1999. -**52**. -С. 10—15.
10. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. // Там же. -2001. -**54**. -С. 56—59.
11. Базель Я.Р. Автореф. дис. ... докт. хім. наук. -Київ, 1999.
12. Balog I.S., Andruch V. // Anal. Chim. Acta. -1999. -**386**. -P. 161—167.
13. Andruch V., Balogh I.S., Florian K., Matherny M. // Anal. Sci. -2000. -**16**. -P. 973—974.
14. Kormosh Zh., Bazel Ya., Tolmachov A. // Acta Chim. Slov. -2002. -**49**. -P. 795—804.
15. Bratulescu G., Ganescu I., Ganescu A. // J. Serb. Chem. Soc. -2005. -**70**. -P. 1113—1119.
16. Hildebrand J.H., Scott R.L. Regular Solutions. -New-York, 1962.

Волинський державний університет ім. Лесі Українки, Луцьк
Ужгородський національний університет
Університет П.Й. Шафарика, Кошіце (Словакія)

Надійшла 22.03.2007