

С. І. Корольчук – старший викладач кафедри аналітичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Ж. О. Кормош – кандидат хімічних наук, професор, завідувач кафедри аналітичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Б. І. Черняк – доктор хімічних наук, професор кафедри екології та охорони навколишнього середовища Волинського національного університету імені Лесі Українки

Гідразид родаміну С – новий ефективний реагент для фотометричного визначення Ос (VI)

Роботу виконано на кафедрі аналітичної хімії ВНУ ім. Лесі Українки

Досліджено новий реагент – гідразид родаміну С для фотометричного визначення Осмію (VI).

Ключові слова: Осмію (VI), гідразид родаміну С, фотометричне визначення.

Кормош Ж. А., Корольчук С. И., Черняк Б. И. Гидразид родамина С – новый эффективный реагент для фотометрического определения осмия (VI). Исследован новый реагент – гидразид родамина С для фотометрического определения Осмия (VI).

Ключевые слова: Осмий (VI), гидразид родамина С, фотометрическое определение.

Kormosh Zh. O., Korolchuk S. I., Chernyak B. I. Rhodamine B Hydrazide the New Reagent for Photometric Determination Osmium (VI). A new reagent – rodamine B hidrazide, for photometric determination of osmium (VI) is investigated.

Key words: Osmium (VI), rodamine B hidrazide, phothometric determination.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми

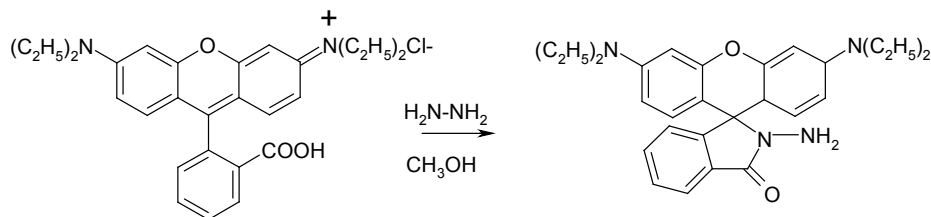
Відомо, що осмію у розчинах може існувати у вигляді різних форм з різними ступенями окислення Ос (II), Ос (IV), Ос (VI), Ос (VIII) [1–3]. Тому актуальною є розробка методик визначення його різних форм. Для цього найбільш ефективним може бути використання методик спектрофотометрії. Однак більшість описаних у літературі методик придатні для визначення Осмію (IV) [4; 5], значно менше присвячено його визначенню у вищих ступенях окислення [6; 7]. У той же час відомо, що Ос (VI) має сильні окислювальні властивості [8; 9]. Ця властивість може бути основою для його фотометричного визначення.

Мета нашої роботи – дослідити можливість застосування гідразиду родаміну С для фотометричного визначення Осмію (IV).

Матеріали і методи. Вихідний стандартний розчин $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ марки (ALDRICH) готували шляхом розчинення препарату в 3,0 моль/л КОН. Робочі розчини Осмію готували відповідним розведенням вихідного в день експерименту.

Кислотність середовища регулювали фосфатною та хлоридною кислотами, натрій гідроксидом, ацетатно-аміачним буферними розчинами і контролювали за допомогою іоніміра И-160 М зі скляним електродом ЭС-10603.

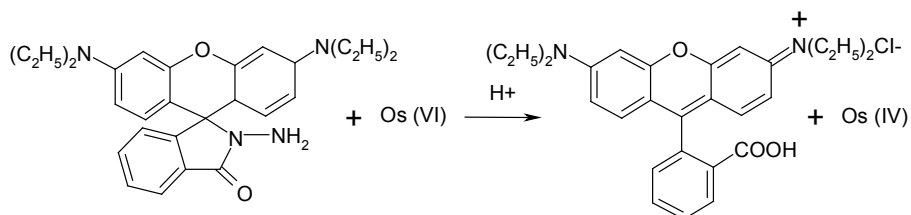
Родамін С гідразид (HRC) синтезували, очищали та ідентифікували згідно з методиками, описаними у роботах [10–14]: у грушоподібну колбу вносили 1,2 г родаміну С і розчиняли в 15 мл метилового спирту. Додавали по краплях 1,0 мл гідразин гідрату і ретельно перемішували на холоді. Колбу нагрівали на водяній бані зі зворотним холодильником протягом 2 год до знебарвлення барвника:



Після цього колбу охолоджували і відганяли спирт. Утворені кристалики гідразиду родаміну С кількісно переносили на фільтр Шотта, промивали бідистильованою водою і залишали до повного висихання утвореного продукту. Індивідуальність продукту перевіряли методом тонкошарової хроматографії використовуючи пластинки Sorbfil та рухомих фазу ацетон:вода у співвідношенні 30:70.

Робочий розчин реагенту готували розчиненням точної наважки синтезованого препарату у водно-спиртовому розчині.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Вихідна стабільна спіролактамна форма безбарвна, а при взаємодії з Os (VI) окислюється до попередньої забарвленої форми:



На величину аналітичного сигналу впливає природа та концентрація кислоти, в присутності якої проводимо окисно-відновну реакцію (рис. 1). Для створення необхідної кислотності краще використовувати фосфатну чи ацетатну кислоти з концентрацією 0,2–0,5 моль/л.

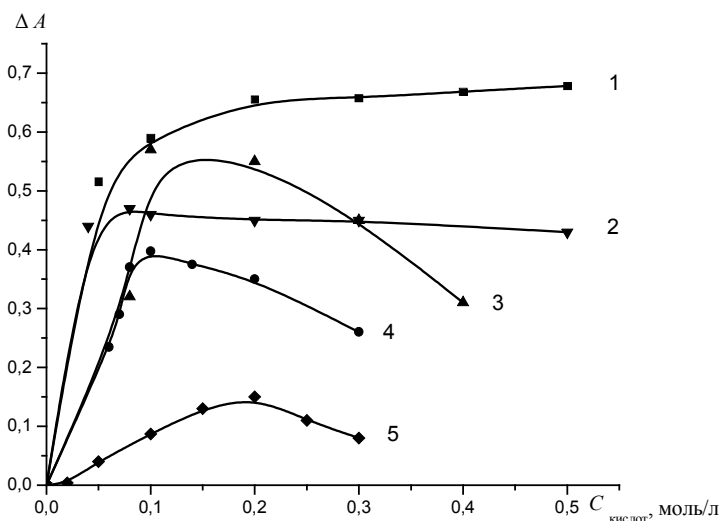


Рис. 1. Вплив кислот на інтенсивність світлопоглинання в реакції визначення Os (VI); 1 – H₃PO₄; 2 – CH₃COOH; 3 – HCl; 4 – H₂SO₄; 5 – HCOOH; C_{Os(VI)} = 2·10⁻⁵ моль/л; l = 0,5 см

Вплив форміатної кислоти на реакцію Осмію (VI) з родамін С гідразидом можна пояснити конкурентною реакцією через близькість окисно-відновних потенціалів гідразиду та форміатної кислоти.

На надійність аналітичного сигналу може впливати кількість реагенту, особливо це важливо, коли цьому передую окисно-відновна реакція. Як видно з рис. 2, оптимальним є (7,5–17,3)·10⁻⁴ моль/л HRC.

У роботах [15; 16] зазначається вплив водоорганічних розчинників, введення яких двояке, оскільки вони можуть збільшувати або зменшувати аналітичний сигнал, про що і свідчить рис. 3. Як видно, введення ДМФА, ДМСО, С₂Н₅ОН практично не впливає на інтенсивність аналітичного сигналу. Введення діоксану зменшує, а ацетону збільшує чутливість реакції.

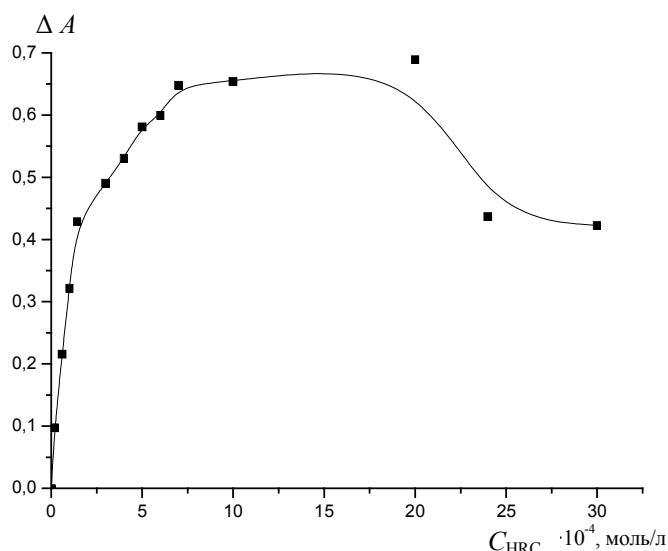


Рис. 2. Залежність оптичної густини розчину від концентрації гідрозину родаміну С; $C_{Os(VI)} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 0,5$ см

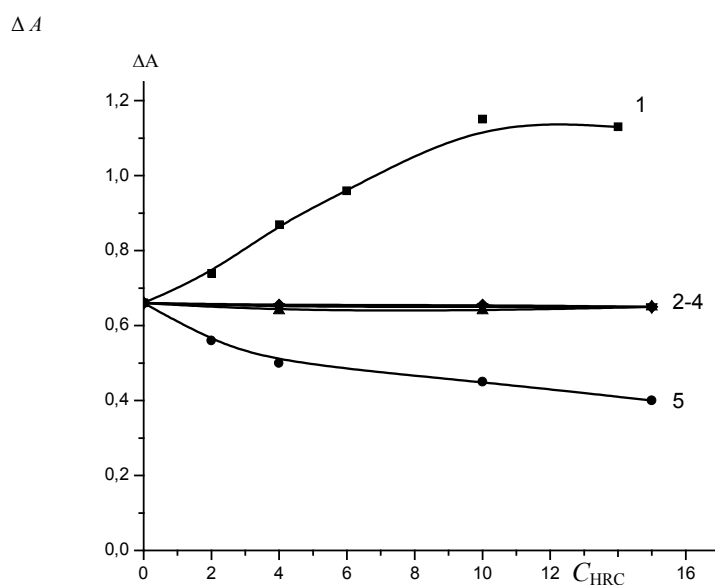


Рис. 3. Вплив водоорганічних розчинників на оптичну густину органічних HRC: 1 – ацетон; 2 – ДМФА; 3 – ДМСО; 4 – C_2H_5OH ; 5 – діоксан; $C_{Os(VI)} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 0,5$ см

На величину аналітичного сигналу для забезпечення його максимального виходу при визначеннях Осмію з органічним реагентом впливає порядок змішування розчинів (табл. 1). Найбільше значення молярного коефіцієнта світлопоглинання для визначення Os (VI) в окисно-відновній реакції з HRC можна домогтися при додаванні розчинів у порядку 1.

Таблиця 1

Порядок зливання розчинів ($2 \cdot 10^{-5}$ моль/л Os (VI); $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л HRC; 0,3 моль/л H_3PO_4 ; 0,15 моль/л H_2SO_4 ; 0,45 моль/л NaOH)

№ з/п	Послідовність зливання розчинів	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
1	2	3
1	Os (VI) + HRC + H_2O + H_3PO_4	6,7
2	HRC + H_3PO_4 + H_2O + Os (VI)	4,7

Закінчення таблиці 1

1	2	3
3	H ₃ PO ₄ + Os (VI) + HRC + H ₂ O	5,2
4	Os (VI) + H ₃ PO ₄ + HRC + H ₂ O	5,0
5	H ₂ O + Os (VI) + H ₃ PO ₄ + HRC	5,4
6	HRC + Os(VI) + H ₃ PO ₄ + H ₂ O	4,5
7	H ₃ PO ₄ + H ₂ O + Os (VI) + HRC	4,7
8	H ₂ O + H ₃ PO ₄ + HRC + Os (VI)	3,9
9	HRC + Os (VI) + H ₂ O + H ₃ PO ₄	5,2

Висновки. На основі одержаних даних в оптимальних умовах визначено основні спектрофотометричні характеристики системи ($\lambda_{\max} = 566,2$ нм, $\varepsilon = 66000$ моль \cdot л $^{-1}\cdot$ см $^{-1}$) і розроблено фотометричну методику визначення Os (VI), яка апробована на модельних розчинах (табл. 2).

Методика визначення. У пробірку вносять розчин із вмістом 6,3–24,7 мкг Осмію (VI), додають 0,5 мл $2\cdot 10^{-4}$ моль/л гідразиду родаміну С, бідистильованої води до загального об'єму 5 мл і 1 мл 1 моль/л розчину фосфатної кислоти. Вимірювання оптичної густини проводять на спектрофотометрії СФ-2000 в кварцових кюветках із товщиною шару 0,5 см. Паралельно вимірюють оптичну густину нульового розчину.

Таблиця 2

Результати визначення осмію (VI) ($n = 5$, $P = 0,95$)

Введено Os, мкг	Знайдено Os, мкг	
	$X_{\text{ср.}} \pm \Delta X$	S_r
6,7	$6,6 \pm 0,1$	0,018
10,5	$10,5 \pm 0,3$	0,021
16,8	$16,9 \pm 0,3$	0,015
22,7	$22,6 \pm 0,3$	0,012

Як видно, методика має добру відтворюваність.

Література

1. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Под ред. Ю. А. Золотова, Г. М. Варшала, В. М. Иванова.– М.: Едиториал УРСС, 2003.– 592 с.
2. Хомутова Е. Г., Хворостухина Н. А., Алексеева И. И. Устойчивость и каталитическая активность различных соединений осмия в разбавленных растворах // Журнал аналит. химии.– 1984.– Т. 39, № 6.– С. 1099–1104.
3. Алимарин И. П., Хвостова В. П., Кадырова Г. И. Поведение и состояние соединений осмия (VIII), (VI), (IV) в водных растворах, используемых в аналитической химии // Журнал аналит. химии.– 1975.– Т. 30, № 10.– С. 2007–2019.
4. Кормош Ж. О., Корольчук С. І., Базель Я. Р. Екстракційно-фотометричне визначення Осмію поліметинним барвником // Укр. хім. журн.– 2008.– Т. 74, № 5.– С. 51–54.
5. Кормош Ж. О., Корольчук С. І. Нова аналітична форма для визначення Осмію // Методы и объекты химического анализа.– 2007.– Т. 2, № 2.– С. 182–185.
6. Корольчук С. І., Кормош Ж. О. Редокс-фотометричне визначення Осмію (VI) // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки: Сер. “Хімічні науки”.– 2007.– № 15.– С. 32–35.
7. Kormosh Zh., Korolchuk S. New reagent for indirect spectrophotometric red-ox determination of Osmium (VI) // Chinese Chemical Letters.– 2008.– Vol. 19, № 6.– P. 716–719.
8. Турьян Я. И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии.– М.: Химия, 1989.– 248 с.
9. Широкова В. И., Кабанова О. Л. Окислительно-восстановительные потенциалы комплексных соединений платиновых металлов в водных растворах // Журнал аналит. химии.– 1993.– Т. 48, № 6.– С. 956–979.
10. Xiao-Feng Yang, Xiang-Qun Guo, Yi-Bing Zhao. Development of a novel rhodamine-type fluorescent probe to determine peroxynitrite // Talanta.– 2002.– Vol. 57.– P. 883–890.
11. Xiao-Feng Yang, Xiang-Qun Guo, Yi-Bing Zhao. Novel spectrofluorimetric method for the determination of sulfite with rhodamine B hidrazide in a micellar medium // Analytica Chimica acta.– 2002.– Vol. 456.– P. 121–128.

12. Yu Xiang, Ling Mei, Na Li, Aijun Tong. Sensitive and selective spectrofluorimetric determination of chromium (VI) in water by fluorescence enhancement // *Analytica Chimica acta.*– 2007.– Vol. 581.– P. 132–136.
13. Kyoung Nam Kim, Myung Gil Choi, Jae Hyum Noh, Sangdoo Ahn, and Suk-Kyu Chang. Rhodamine B hydrazide revisited: chemodosimetric Hg²⁺-selective signaling behavior in aqueous environments // *Bull. Korean. Chem. Soc.*– 2008.– Vol. 29. I-3.– P. 571–574.
14. Rieth T., Sasamoto K. Detection of nitric oxide and nitrite by using a rhodanime-type fluorescent indicator// *Analyt. Communications.*– 1998.– Vol. 35.– P. 195–197.
15. Петрова Т. В., Савин С. Б. Смешанные водно-органические среды в фотометрии // *Журнал аналит. химии.*– 1987.– Т. 42, № 11.– С. 1925–1944.
16. Пак Т. Г. Розчинність і сольватація перхлоратів лужних металів та тетраалкіламонію у змішаних розчинниках вода – диполярний апротонний розчинник: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04 / Харків. держ. ун-т.– X., 1999.– 20 с.

Адреса для листування:

43025, Луцьк, просп. Волі, 13.

Тел. 4-84-27

Ел. адреса: kormosh@univer.lutsk.ua

svitlana-korolchuk@yandex.ru

Статтю подано до редколегії

04.11.2008 р.