

УДК 543.422.3:547.565:546.96, 97

**АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ
НА ВМІСТ ПЛАТИНОЇДІВ***Г. М. МИХАЛИНА, Т. Я. ВРУБЛЕВСЬКА, М. Б. УРИСЬ, Ю. Я. ЛУЦИШИН**Львівський національний університет ім. Івана Франка*

Вперше досліджено взаємодію іридію (IV) з лютеоліном та родію (III) з кверцетином. Встановлено оптимальні умови утворення цих сполук, їх метрологічні характеристики та селективність за присутності деяких іонів. На основі одержаних результатів розроблено нові методики визначення вмісту іридію та родію, які перевірено на штучних розчинах і апробовано під час аналізу інтерметалідів складу $Tb_2Ir_3Al_9$, $Gd_2Ir_3Al_9$ та родієвмісного резистора ($S_r \leq 0,023$).

Ключові слова: іридій (IV), родій (III), флавоноїди, спектрофотометрія, інтерметаліди, резистор.

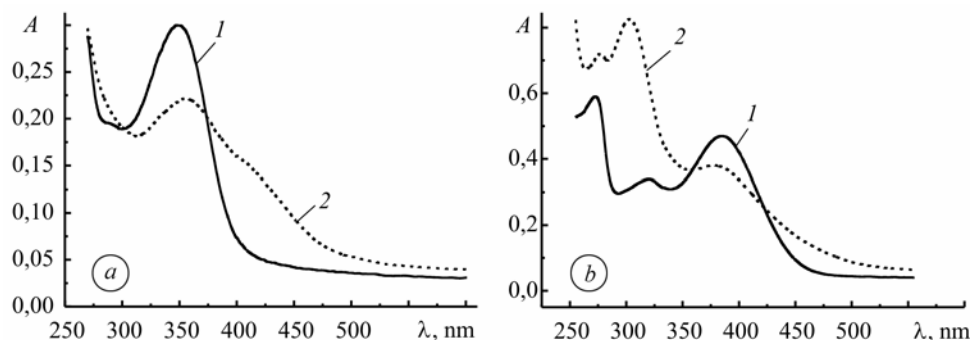
Розвиток електро- та радіотехніки потребує якісних матеріалів, які відповідають найвищим вимогам, що забезпечується, зокрема, експериментальною перевіркою їх якості, складу і можливого забруднення під час синтезу [1]. До таких матеріалів належать синтезовані інтерметаліди – легкі сплави на основі алюмінію з невеликим вмістом компонентів-модифікаторів з платиноїдів, зокрема, іридію та родію. Тому важливо вивчити поведінку цих компонентів під час аналізу таких об'єктів.

Матеріали, апаратура та методика експерименту. Всі використовувані водні розчини готували на дистилляті. Застосовували стандартний розчин Ir (IV) з $T_{Ir} = 995$ г/л фірми "Aldrich" (Німеччина). Вихідний стандартний хлоридний розчин Rh (III) одержували спіканням металічного родію (99,9%) з п'ятикратним надлишком окиснювальної суміші ($NaNO_3 + NaOH$ у співвідношенні 3:1) впродовж 2 h при $700^\circ C$ з наступним розчиненням сплаву в 3 M хлоридній кислоті. Ідентифікували розчини спектрофотометрично, порівнюючи їх електронні спектри світлопоглинання з літературними результатами [2], які підтверджують домінування родію в розчині у вигляді комплексних іонів $[RhCl_6]^{3-}$. Стандартизували розчини родію (III) титриметричним методом Сирокомського та Прошенкової, побудованим на здатності Rh (III) окиснюватися натрій бісмутом до Rh (V) у сульфатнокислих розчинах [3].

Зразки синтезували сплавленням компактних металів (вміст основного компонента (у mass.%): $\geq 99,86$ Gd, $\geq 99,83$ Tb, $\geq 99,9$ Ir, $\geq 99,99$ Al) в електродуговій печі в аргоні та гомогенізували при $600^\circ C$ впродовж 720 h з подальшим гартуванням. Сплави $Gd_2Ir_3Al_9$ та $Tb_2Ir_3Al_9$ вивчали рентгенівським методом порошку на дифрактометрі STOE STADI P [4]. Розчини кверцетину готували розчиненням точної наважки реактиву фірми "СHEMAPOL" (Czechia), лютеоліну – реактиву ФСЗ ДФУ (Україна) кваліфікації "ч.д.а." в 96%-му етиловому спирті. Для підтримання сталої іонної сили розчинів використовували 0,1 M розчин NaCl (ч.д.а.). Щоб створити необхідний рН середовища, застосовували розчини HCl і NaOH кваліфікації "хч" і перевіряли його рН-метром рН-150 M з аргентумхлоридним електродом порівняння. Спектрофотометричні вимірювання виконували на фотоколориметрі КФК-2–УХЛ 4.2 (Україна), сканувальному спектрофотометрі CARY.WIN–UV–VIS–50 (США) та спектрофотометрі SPECORD M40 (Німеччина) в кюветах довжиною $l = 1 \dots 5$ см.

Результати та їх обговорення. Спектрофотометричним методом встановили умови взаємодії іридію (IV) з лютеоліном (Лют) та родію (III) з кверцетином (Кв), що

належать до групи флавоноїдів – природних поліфенольних сполук, які часто використовують для визначення вмісту багатьох металів, зокрема і деяких платиноїдів [5–7]. Електронні спектри поглинання сполук іридію (IV) та родію (III) з досліджуваними флавоноїдами, які утворюються при 18...25°C, наведено на рисунку.



Електронні спектри поглинання розчинів флавоноїдів та їх сполук з платиноїдами ($l = 1$ cm, $C_{\text{NaCl}} = 0,1$ M, 10% (v/v) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). *a*: 1 – Лют, $C_{\text{Лют}} = 2,3 \cdot 10^{-5}$ M; 2 – Ir (IV)–Лют, $C_{\text{Ir (IV)}} = 1,2 \cdot 10^{-5}$ M, $C_{\text{Лют}} = 2,3 \cdot 10^{-5}$ M, pH 6,0; *b*: 1 – Кв, $C_{\text{Кв}} = 2,3 \cdot 10^{-5}$ M; 2 – Rh (III)–Кв, $C_{\text{Rh (III)}} = 1,2 \cdot 10^{-5}$ M, $C_{\text{Кв}} = 2,3 \cdot 10^{-5}$ M, pH 8,0.

Electronic absorption spectra of solutions of flavonoids and flavonoids compounds with platinum metals ($l = 1$ cm, $C_{\text{NaCl}} = 0.1$ M, 10% (v/v) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). *a*: 1 – Lut, $C_{\text{Lut}} = 2.3 \cdot 10^{-5}$ M; 2 – Ir (IV)–Lut, $C_{\text{Ir (IV)}} = 1.2 \cdot 10^{-5}$ M, $C_{\text{Lut}} = 2.3 \cdot 10^{-5}$ M, pH 6.0; *b*: 1 – Quer, $C_{\text{Quer}} = 2.3 \cdot 10^{-5}$ M; 2 – Rh (III)–Quer, $C_{\text{Rh (III)}} = 1.2 \cdot 10^{-5}$ M, $C_{\text{Quer}} = 2.3 \cdot 10^{-5}$ M, pH 8.0.

Сполуці іридію (IV) з лютеоліном властиве плече світлопоглинання в межах 390...470 nm, тоді як розчин лютеоліну має максимум при 350 nm (див. рисунок, графік *a*). Розчин кверцетину при pH 8,0 характеризується декількома максимумами абсорбції – при 273; 322 та 386 nm, а сполука родій (III)–Кв максимально поглинає світло при 303 nm (див. рисунок, графік *b*). Умови фотометричного визначення вмісту іридію (IV) з лютеоліном та родію (III) з кверцетином та метрологічні характеристики (кількість паралельних дослідів n та довірча ймовірність P) наведені в табл. 1. Як бачимо, реакція взаємодії кверцетину з іонами родію (III) чутливіша, що, можливо, пов'язано з окисно-відновною її природою, так як максимум світлопоглинання в області 290...320 nm вказує на окиснену форму флавоноїда. Реакція іридію (IV) з лютеоліном протікає за механізмом комплексоутворення, про що свідчить плече абсорбції у видимій ділянці спектра [8].

Таблиця 1. Оптимальні умови та метрологічні характеристики фотометричного визначення вмісту Ir (IV) та Rh (III) з флавоноїдами; $n = 5$; $P = 0,95$

Система	pH	λ_{max} , nm	Надлишок реагента	Межі лінійності, $\mu\text{g/ml}$	Нижня межа визначення, $\mu\text{g/ml}$	Коефіцієнт кореляції R
Ir (IV)–Лют	6,0	400	1,5-кратний	0,2...10,0	0,15	0,998
Rh (III)–Кв	8,0	303	3-кратний	0,05...2,55	0,04	0,999

Визначаючи концентрацію родію та іридію в інтерметалідах та родієвмісному резисторі, досліджували вибірковість розроблених методик порівняно з металами, які також присутні у цих об'єктах і переходять у розчин під час пробопідготовки, а також вивчали вплив певних маскувальних агентів на утворення продуктів реакцій (табл. 2).

Не ускладнюють визначення вмісту родію достатньо великі кількості Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Pd^{2+} , тоді як встановленню вмісту іридію перешкоджають навіть незначні концентрації Al^{3+} , Gd^{3+} та Tb^{3+} (табл. 2). Проте підвищити селективність як під час визначення родію з кверцетином, так і іридію з лютеоліном можна, використовуючи маскувальні агенти.

Методика визначення вмісту іридію. У мірну колбу ємністю 25 ml додавали 2,5 ml 1 М розчину натрій хлориду, 2,5 ml етанолу, 2,0 ml $1,6 \cdot 10^{-4}$ М розчину лютеоліну і аліквоту розчину Іг (IV) в межах 0,2...10,0 $\mu\text{g/ml}$ у кінцевому об'ємі. Встановлювали кислотність середовища отриманого розчину (до рН 6,0) на рН-метрі та вимірювали його інтенсивність світлопоглинання відносно “холостої проби”, яку готували аналогічно, при $\lambda = 400 \text{ nm}$ з $l = 5 \text{ cm}$. Концентрацію іридію (IV) знаходили за градувальним графіком або порівнянням. Правильність спектрофотометричної методики перевіряли, аналізуючи інтерметаліди $\text{Tb}_2\text{Ir}_3\text{Al}_9$, $\text{Gd}_2\text{Ir}_3\text{Al}_9$.

Незважаючи на хімічну інертність металічного іридію, його сплави розчинні у суміші концентрованих $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ за співвідношення 10:1 під час нагрівання [9]. Для одержання аналізованого розчину наважку сплаву масою 0,02...0,05 g розчиняли у 10...20 ml суміші вказаних кислот та кип'ятили на піщаній бані декілька годин. За цих умов на дні склянки осідав залишок чорного кольору, який відфільтровували, а розчин кількісно переносили у мірну колбу ємністю 200,0 ml. Залишок додатково сплавляли з окиснювальною сумішшю ($\text{NaNO}_3 + \text{NaOH}$ у співвідношенні 3:1) упродовж 2 h при 700°C з наступним розчиненням плаву під час нагрівання в 3 М хлоридній кислоті. Одержаний розчин кількісно переносили до попереднього і доводили до риски дистильованою водою. Для аналізів відбирали аліквотні частини розчинів інтерметалідів об'ємом 0,5...1,0 ml, в яких визначали концентрацію іридію способом порівняння, добавок чи градувального графіка. Вплив металів усували за допомогою етилендіамінтетраацетату (ЕДТА) та фториду (10-кратний надлишок кожного до концентрації іридію (IV)) (табл. 3). Одержані фотометричним та полярографічним методами результати вмісту іридію в інтерметалідах добре корелюють та узгоджуються з розрахунком за атомними відсотками. Похибка визначення не перевищує похибку фотометричного аналізу.

Методика визначення вмісту родію. У мірну колбу ємністю 25 ml додавали 2,5 ml 1 М розчину натрій хлориду, 2,5 ml етанолу, 2,0 ml $3,8 \cdot 10^{-4}$ М розчину кверцетину і аліквоту досліджуваного розчину Rh (III) в межах 0,05...2,55 $\mu\text{g/ml}$ у кінцевому об'ємі. Встановлювали кислотність середовища отриманого розчину (до рН 8,0) на рН-метрі та вимірювали інтенсивність його світлопоглинання відносно “холостої проби”, яку готували аналогічно, при $\lambda = 315 \text{ nm}$ з $l = 3 \text{ cm}$. Концентрацію родію (III) знаходили за градувальним графіком або порівнянням.

Розроблену методику апробували, визначаючи вміст родію (III) з кверцетином у відпрацьованому резисторі, який розчиняли у 10...20 ml суміші кислот HCl та HNO_3 (1:1), випарювали до вологих солей, далі додавали ще 10 ml концентрованої хлоридної кислоти та кип'ятили на піщаній бані упродовж 1...2 h. Одержаний розчин кількісно переносили в мірну колбу ємністю 50,0 ml та доводили до риски $\sim 3 \text{ M}$ HCl . Робочий розчин готували розведенням вихідного розчину у 10 разів 3 М хлоридною кислотою. Для аналізу відбирали аліквоти розчинів об'ємом 0,5...1,0 ml, в яких концен-

Таблиця 2. Селективність спектрофотометричного визначення вмісту Іг (IV) та Rh (III) з досліджуваними флавоноїдами в оптимальних умовах

Іон	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Ag^+	Pd^{2+}	ЕДТА
$C_{\text{Rh}} : C_{\text{Іон}}$	1:10	1:5	1:5	1:10*	1:10
Іон	Al^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	F^-	ЕДТА
$C_{\text{Іг}} : C_{\text{Іон}}$	1:0,1	1:0,5	1:0,5	1:10	1:10

* – вищі концентрації вказаних іонів не досліджували.

Таблиця 3. Результати визначення вмісту іридію у сплавах $\text{Gd}_2\text{Ir}_3\text{Al}_9$ та $\text{Tb}_2\text{Ir}_3\text{Al}_9$; $n = 3$; $P = 0,95$

Інтерметалід	$\omega_{\text{Іг}}^{\text{calc}}, \%$	$\omega_{\text{Іг}}^{\text{pr}}, \%$ *	$\bar{\omega}_{\text{Іг}}^{\text{pr}} \pm S \cdot t_{\alpha} / \sqrt{n}, \%$	S_r
$\text{Gd}_2\text{Ir}_3\text{Al}_9$	50,85	50,77	$51,44 \pm 1,03$	0,01
$\text{Tb}_2\text{Ir}_3\text{Al}_9$	50,70	50,61	$52,06 \pm 1,91$	0,02

* – вміст визначений полярографічно за КСВ [9].

трацію родію визначали за описаною вище методикою. Оскільки в розчині присутні перелічені вище іони металів, які завищували результати, то, щоб позбутися їх впливу, використовували ЕДТА (10-кратний надлишок відносно концентрації родію (III)). Одержані результати (табл. 4) добре корелюють з результатом визначення вмісту родію вольтамперометрично за каталітичними струмами водню (КСВ) [9].

Таблиця 4. Результати спектрофотометричного визначення вмісту родію з кверцетином у резисторі на основі паладію; $n = 3$; $P = 0,95$

m_{Rh} згідно з паспортом, mg	m_{Rh} визначена іншим методом, mg	m_{Rh} визначена новим методом, mg	S_r
0,110 ± 0,030	0,110*	0,109 ± 0,006	0,023

* – вміст визначений полярографічно за КСВ.

ВИСНОВКИ

Вперше досліджено взаємодію лютеоліну з іонами іридію (IV), родію (III) з кверцетином, встановлено оптимальні умови утворення сполук у цих системах та їх метрологічні характеристики. Вивчено вплив деяких супутніх елементів та можливість їх маскування. Розроблено методики визначення вмісту цих платиноїдів у штучних розчинах та багатокомпонентних об'єктах – інтерметалідах та резисторі. Похибка визначення не перевищує похибку фотометричного аналізу.

РЕЗЮМЕ. Впервые изучено взаимодействие иридия (IV) с лютеолином и родия (III) с кверцетином. Установлены оптимальные условия образования исследуемых соединений, их метрологические характеристики и селективность в присутствии некоторых ионов. На основании полученных результатов разработаны новые методики определения количества иридия и родия, которые апробированы на искусственных растворах, при анализе интерметаллидов состава $Tb_2Ir_3Al_9$, $Gd_2Ir_3Al_9$ и родийсодержащем резисторе ($S_r \leq 0,023$).

SUMMARY. The interaction of iridium (IV) with luteolin and rhodium (III) with quercetin has been studied for the first time. The optimal conditions of the investigated compounds formation, the validation parameters and the selectivity in the presence of some ions have been established. On the basis of the obtained results new methods of iridium and rhodium determination have been elaborated, which were tested on model solutions and approved during the analysis of intermetallides $Tb_2Ir_3Al_9$, $Gd_2Ir_3Al_9$ and rhodium containing resistor ($RSD \leq 0.023$).

1. Сулима В. С. Електрорадіоматеріали // Навч. пос. для вищих навч. закладів. – Харків: УПА, 2004. – 140 с.
2. Состояние палладия (II), родия (III) и рутения (IV) в перхлоратных растворах / И. П. Алимарин, В. И. Шленская, А. А. Бирюков и др. // Журн. аналит. химии. – 1970. – 25, № 10. – С. 1965–1977.
3. Сырокомский В. С., Прошенкова Н. Н. Объемный метод определения родия // Там же. – 1947. – 2, № 5. – С. 247–252.
4. Уточнення кристалічної структури тернарних алюмінідів $R_2Ir_3Al_9$ (R = Gd, Tb) / Ю. Луцишин, Я. Токайчук, П. Демченко, Р. Гладішевський // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2010. – Вип. 51. – С. 52–59.
5. Spectrophotometric methods for osmium determination using organic reagents: application to intermetallides / M. V. Rydchuk, G. M. Mykhalyna, O. S. Bonishko et al. // Chemistry of Metals and Alloys. – 2009. – № 2. – P. 89–93.
6. Malešev D. and Kuntić V. Investigation of metal-flavonoid chelates and the determination of flavonoids via metal-flavonoid complexing reactions // J. Serb. Chem. Soc. – 2007. – 72, № 10. – P. 921–939.
7. Spectrophotometric Studies of the Interaction of Noble Metals with Quercetin and Quercetin-5'-Sulfonic Acid / M. Balcerzak, M. Kopačz, A. Kosiorec et al. // Anal. Sci. – 2004. – 20, № 9. – P. 1333–1337.
8. Kopačz M., Kuźniar A., and Nowak D. Hydroksyflawony jako odczynniki analityczne // Materiały VII Ogólnopolskiej Konferencji "Flawonoidy i ich zastosowanie". – Rzeszów, Polska, 2008. – S. 9–20.
9. Аналитическая химия платиновых металлов / С. И. Гинзбург, Н. А. Езерская, И. В. Прокофьев и др. – М.: Наука, 1972. – 613 с.

Одержано 22.11.2010