

Р. В. ХАРЧУК, О. С. ТИМОШУК

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ IR(IV) ЗА ДОПОМОГОЮ ХРОМАЗУРОЛУ S

Львівський національний університет ім. Івана Франка

Встановлено оптимальні умови вольтамперометричного визначення іридію(IV) та рутенію(IV) використовуючи хромазурол S. Визначення Ru(IV) у сумісній присутності з Ir(IV) за каталітичними струмами водню рекомендовано при рН 4,0, де не спостерігається каталітичних ефектів. Розроблені методики апробовані при аналізі інтерметалідів.

Вступ

Подібність конфігурації внутрішніх електронних оболонок в атомах платинових металів і близькість ефективних атомних радіусів зумовлюють схожість хімічних властивостей даних елементів. Найбільше аналогії проявляються у парах рутеній – осмій, родій – іридій, паладій – платина. Також внаслідок схожості структури передостаннього електронного рівня спостерігаються однакові хімічні властивості в однотипних сполуках елементів, які розташовані по діагоналі в періодичній системі, зокрема в парах рутеній та іридій, родій і паладій [1–2]. Вказані обставини утруднюють їх визначення за сумісної присутності. Кількість розроблених методів вирішення даного питання є обмеженими. У більшості випадків використовують методи атомної абсорбційної спектроскопії та спектрофотометрії. Проте значним недоліком у випадку методів атомної адсорбції є мала чутливість, особливо при використанні полум'я пропан-бутан як атомізатора. Більшість спектрофотометричних методик, які використовуються для вирішення зазначених проблем [2–4] потребують попереднього розділення та концентрування елементів. Тому актуальним залишається розробка методів одночасного визначення іридію та рутенію без попереднього розділення та концентрування. Досить широкого використання у вирішенні такого роду проблем набула вольтамперометрія. Особливо її різновиди – осцило, змінно струмова та інші.

Використання органічних реагентів у вольтамперометричному аналізі дозволяє підвищити як і чутливість так і селективність визначення металів. Одне з провідних місць серед органічних речовин займають трифенілметанові барвники [5–9].

Апаратура та реагенти

Вольтамперометричні дослідження виконували на осцилополярографі ЦЛА модель 03 у триелектродній термостатованій чарунці: індикаторний електрод, катод – ртутний крапельний електрод

(р.к.е.), електрод порівняння, анод – меркурій-хлоридний (насичений каломельний) електрод (н.к.е.), допоміжний електрод – платиновий. Кислотність середовища контролювали рН-метром рН-150 М (РУП “Гомельський завод измерительных приборов”, Білорусь) за допомогою комбінованого скляного електрода.

У роботі використовувалися хлоридні розчини чотиривалентного Іридію та Рутенію. Для одержання відповідних розчинів використовували метод сплавлення металу із окиснювальною сумішшю (NaNO₃+NaOH “ч.д.а.”) з наступним розчиненням одержаного плаву у 3 М “ч.д.а.” хлоридній кислоті. Ідентифікацію розчинів здійснювали порівнянням абсорбційних спектрів одержаних розчинів із спектрами поглинання Ir(IV) та Ru(IV) описаними в літературі [5,10]. Через механічні втрати вміст Іридію контролювали титриметричним методом (йодометрично) [1].

Розчин барвника трифенілметанового ряду – хромазуролу S готували розчиненням точної навески сертифікованого реактиву фірми “HemaPol” кваліфікації “хч”.

Експериментальні результати та їх обговорення

На вольтамперограмах відновлення іонів Ir(IV) та Ru(IV) спостерігалася поява одного піка каталітичних струмів виділення водню (КСВ) при потенціалах –1,18 –1,30 В для іридію та –0,87 –1,18 В для рутенію. Більш детально вольтаперометрію іридію(IV) та рутенію(IV) описана в роботі [5]. Слід зауважити, що різниця у значеннях потенціалів відновлення іонів цих платинових металів у водних розчинах дала змогу припустити можливість їх одночасного визначення у сумісній присутності. Однак, на практиці ми зустрілись із взаємним впливом на величини катодних струмів, що часто не давало можливості їх аналітичного визначення внаслідок спотворення полярографічних піків та непропорційних до концентрації елементів співкаталітичних ефектів. Встановлено, що при рН 2,5–

3,5 у присутності Іридію вольтамперометричне визначення Рутенію є проблематичним, незважаючи на відсутність піка відновлення іридієвих розчинів у цих умовах, внаслідок каталітичного впливу на пік відновлення Ru(IV), що призводить до завищених результатів полярографічного визначення іонів рутенію.

Попередньо досліджувалася вольтамперометрична поведінка органічного реагенту. Хромазуrol S відновлюється на ртутнокропельному електроді у широких межах кислотності середовища. На осцилополярограмах, отриманих при накладанні на чарунку напруги з трикутною формою поляризації спостерігаються два або три піки відновлення барвника у залежності від умов полярографування (рис. 1)

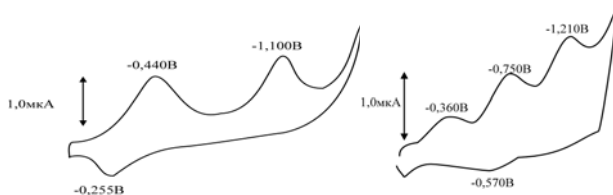


Рис. 1. Вольтамперограми відновлення хромазуrolу S у водних розчинах, $C_{XS}=1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л: I – рН 2,0; II – рН 7,1

Пік I ($-E_{п}^k=0,440$, рН 2,0) та пік II ($-E_{п}^k=1,100$ рН 2,0) спостерігається в межах рН 1,0–11,0, тобто на всьому досліджуваному інтервалі кислотності середовища. Пік III відновлення хромазуrolу S при потенціалі $\approx -0,3 \div -0,5$ В з'являється при рН > 6,0. Внаслідок появи цього піка спостерігається спотворення лінії залишкового струму, що утруднює, а у деяких випадках унеможливає, фіксацію величини катодного струму відновлення барвника. Тому в межах кислотності середовища рН 6,1–7,9 значення величини аналітичного сигналу встановити не вдалося (рис. 2,б). Зі зменшенням кислотності середовища потенціали вольтамперометричних кривих процесу відновлення хромазуrolу S зсуваються у катодну область, що вказує на участь іонів гідрогену в електрохімічному процесі. Для процесу відновлення хромазуrolу S із $E_{п}^k -0,440$ В при рН 2,0 у межах рН 1,0–7,9 існує лінійна залежність потенціалу від кислотності середовища із нахилом 60 мВ/рН (рис. 2,а, I).

Природу струму відновлення органічного реагенту встановлювали за вдосконаленим критерієм

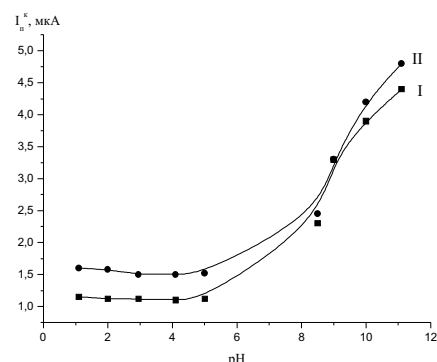
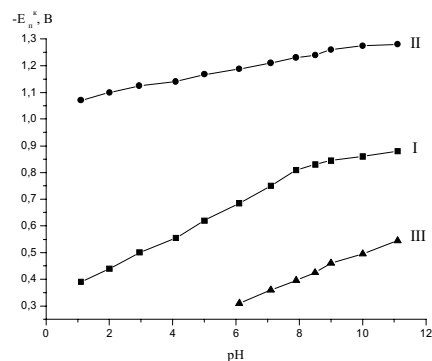


Рис. 2. Залежність вольтамперометричних характеристик: а – потенціалу; б – сили струму процесу відновлення хромазуrolу S від кислотності середовища; I – перший пік; II – другий пік; III – третій пік; $C_{XS}=1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $V=0,5$ В/с

Семерано (табл. 1). Зі зменшенням кислотності середовища, кінетична складова струму відновлення зростає.

При додаванні до розчину органічного реагенту іонів іридію(IV) та рутенію(IV) спостерігалось зростання величини КСВ відновлення платинового металу. Величина аналітичного сигналу збільшувалась зі зростанням концентрації органічного реагенту до досягнення максимального значення вольтамперометричного струму при співвідношенні $Me:HR \approx 1:2$. Катодний струм збільшувався \approx у 2,0–3,5 рази в залежності від природи металу, що дало можливість знизити нижню межу визначення даних металів. На основі цього ефекту розроблено методики вольтамперометричного визначення іридію(IV) та рутенію(IV) (табл. 2). Як видно з табл. 2 розроблені методики характеризуються покращеними метрологічними характеристиками

Таблиця 1

Залежність вдосконаленого критерію Семерано від кислотності середовища процесу відновлення хромазуrolу S із водних розчинів

пік	рН							
	1,05	2,0	2,95	4,1	5,0	6,1–7,9	8,5	9,0–11,1
1	0,65	0,49	0,42	0,33	0,25; <0	?	0,18; <0	<0
2	0,60	0,57	0,49	0,42; <0	0,28; <0	?	<0	<0

Вольтамперометричне визначення Рутенію та Іридію за КСВ та у присутності хромазуролу S

Система	Межі лінійної залежності I_p^k , мкА від C_{Me} , моль/л	Рівняння градуированого графіка	Коефіцієнт кореляції R	Нижня межа визначення $C_{п}$, моль/л
рН 1,5				
Ru(IV)	$2,5 \cdot 10^{-5} - 7,5 \cdot 10^{-7}$	$I_p^k = 0,08 + 3,21 \cdot 10^5 C$	0,9985	$1,00 \cdot 10^{-7}$
Ru(IV)+Xs	$1,0 \cdot 10^{-5} - 2,0 \cdot 10^{-8}$	$I_p^k = 0,11 + 1,26 \cdot 10^6 C$	0,9989	$3,10 \cdot 10^{-8}$
рН 4,0				
Ru(IV)	$5,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-7}$	$I_p^k = 0,18 + 1,21 \cdot 10^5 C$	0,9988	$4,45 \cdot 10^{-6}$
Ru(IV)+Xs	$5,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-7}$	$I_p^k = 0,18 + 3,85 \cdot 10^5 C$	0,9991	$1,30 \cdot 10^{-7}$
рН 1,0				
Ir(IV)	$5,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-6}$	$I_p^k = 0,18 + 9,62 \cdot 10^4 C$	0,9968	$2,30 \cdot 10^{-6}$
Ir(IV)+Xs	$5,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-7}$	$I_p^k = 0,13 + 2,93 \cdot 10^5 C$	0,9974	$7,70 \cdot 10^{-7}$

ками відносно прямого вольтамперометричного визначення даних металів за КСВ.

Встановлено, що введення барвника трифенілметанового ряду у досліджувані розчини Рутенію дає змогу селективного визначення металу при рН 4,0, не втрачаючи на чутливості полярографічної методики при вимушеному зменшенні кислотності середовища, а також при цьому значенні рН не спостерігається співкаталітичних ефектів за сумісної наявності іонів іридію(IV). Натомість визначення Іридію можливе лише при рН 1,0 і за сумісного визначення з іонами рутенію(IV) виконується за методом багатьох добавок.

Методика вольтамперометричного визначення Ir(IV) у сумісній присутності з Ru(IV) в інтерметалідах

Розчинення сплаву виконували аналогічно до методики отримання хлоридних розчинів платинових металів. У колбу місткістю 25,0 мл вносили 2,0 мл розчину NaCl концентрації 2,0 моль/л і аликвоту досліджуваного зразка (з розрахунку, щоб кінцева концентрація іонів іридію була в межах $5,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л). До отриманого розчину додавали 1,0 мл свіжоприготованого розчину барвника трифенілметанового ряду концентрації із $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л і доливали дистильовану воду до загального об'єму ~20 мл. Встановлювали відповідне рН за допомогою розчинів HCl і NaOH (не потрапляючи у лужну область!) і одержаний розчин доводили до мітки дистильованою водою. Досліджуваний розчин переносили в електролізер, видаляли розчинений кисень продуванням через чарунку очищеного аргону протягом 15 хв, і полярографували при потенціалах $-0,5 \div -1,5$ В зі швидкістю подачі напруги поляризації $v=0,5$ В/с.

Результати визначення іридію в сплавах наведені у табл. 3.

Висновки

Досліджено можливість визначення хлоридних розчинів Ru(IV) та Ir(IV) у сумісній присутності за допомогою трифенілметанових барвників. Встановлено, що визначення іридію(IV) можливе лише при рН 1,0 за концентраційного співвідношення Ir(IV)/Ru(IV) > 1, а рутенію(IV) рекомен-

дується при рН 4,0, при цій кислотності середовища не спостерігається співкаталітичних ефектів, які значно утруднювали аналіз. Методики апробовані при аналізі іридєвих сплавів.

Таблиця 3

Визначення вмісту іридію(IV) у сплавах

Маса наважки, г	Введено Ru(IV) зі співвідношення Ir:Ru	Вміст Ir, %	S_r
SmIr ₃ Ge ₂ (66,12%)*			
0,0565	1:1	66,25	0,019
CeIr ₃ Ge ₂ (67,00%)*			
0,0550	1:1	66,85	0,020
NdIr ₃ Ge ₂ (66,90%)*			
0,0520	1:1	67,12	0,019
LaIr ₃ Ge ₂ (66,58%)*			
0,0545	1:1	66,65	0,018

Примітка: * – згідно даних рентгеноспектрального аналізу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Аналитическая химия платиновых металлов / Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьев И.В. и др. – М.: Наука, 1972. – 613 с.
2. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Сб. статей. Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 592 с.
3. Басова Е.М., Бондарева Л.Г., Иванов В.М. Химико-аналитические характеристики комплексонатов платиновых металлов // Журн. аналит. химии. – 1994. – Т.49. – № 6. – С.567-573.
4. Иванов В.М., Фигуровская В.Н., Чжао Чжун И. Аналитические аспекты комплексобразования рутенія(IV) и осмия(IV) с 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом // Вестник Московского университета. Сер. Химия. – 1995. – Т.36. – № 3. – С.240-245.
5. Тимошук О.С. Вольтамперометрія сполук рутенію в присутності металів платинової групи. – Дис....канд. хім. наук: 02.00.02. – Львів, 2002. « 170 с.
6. Liu Yanmin, Yu Zemu, Wang Erkang Polarography of chrome azulol S // Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao. –

1985. — Vol.6. — № 1. — P.23-28.

7. *Meryan V.T.* Voltammetric determination of calcium in the presence of xylenol orange // *Bul. Acad. Stiinte Repub. Mold., Stiinte Biol. Chim.* — 1993. — № 1. — P.60-63.

8. *Левицкая Г.Д., Пястка Л.О., Дубас Л.Э.* Определение европия(III) методом переменноточковой полярографии в присутствии хромазурола S // *Журн. аналит. химии.* — 1998. — Т.53. — № 11. — С.1180-1183.

9. *Abdel-Hamid Refat, El-Sagher Hussein M., Rabia*

Mostafa K. Electrochemical studies on sulfonephthaleins. Part 3. Kinetics of electrochemical reduction of xylenol orange and square-wave adsorptive cathodic stripping voltammetry of its lanthanum complex // *Can. J. Chem.* — 1997. — Vol.75. — № 2. — P.162-168.

10. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. — М.: Атомиздат, 1974. — 192 с.

Надійшла до редакції