

## ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИРИДИЯ (IV) С 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)РЕЗОРЦИНОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДВУХФАЗНОЙ ВОДНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ИЗОПРОПАНОЛА

Т. Н. Симонова, Е. А. Некрасова

Донецкий национальный университет  
Поступила в редакцию 18.08.2020 г.

**Аннотация.** Предложена двухфазная водная система изопропанол (ИПС) – вода – сульфат аммония - 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР) для извлечения и фотометрического определения иридия в экстракте на основе принципов «зеленой» экстракции. Комплекс иридия (IV) с ПАР практически полностью извлекается на 99% ИПС из концентрированных сульфатных растворов. Найдены оптимальные условия расслаивания фаз, извлечения комплекса иридия(IV) с ПАР: концентрация сульфата аммония 2.0-2.7 моль/дм<sup>3</sup>; соотношение водной и органической фаз 3:1, соотношение иридий: ПАР = 1:20; pH 4.9-5.1. Установлены оптимальные условия образования комплекса иридия (IV) с ПАР. С целью разработки ускоренной методики определения иридия изучены факторы, влияющие на скорость образования комплекса иридия (IV) с ПАР, который проявляет кинетическую инертность при взаимодействии с фотометрическим реагентом. Время образования комплекса иридия с ПАР уменьшается в 3 раза за счет одновременного воздействия следующих факторов: повышение температуры, влияние катионного поверхностно-активного вещества бромида триметилцетиламмония (ЦТА) и активного лиганда ацетат-ионов. Образование комплекса иридия (IV) с ПАР происходит в течение 40 минут при нагревании на водяной бане в присутствии бромида ЦТА и ацетатного буферного раствора. Для получения прозрачного раствора комплекса иридия (IV) в качестве органического растворителя предложен ИПС, который является и экстрагентом. Разработана методика экстракционно-фотометрического определения иридия с ПАР с применением изопропанола. Продолжительность определения составляет 50 мин. Диапазон линейности составляет 0.8-6.0 мкг/см<sup>3</sup>. В оптимальных условиях определению иридия практически не мешает церий (III), скандий (III), уран (VI), алюминий (III), железо (III), за счёт образования не экстрагируемых сульфатных комплексов. Правильность методики доказана методом «введено-найдено». Относительное стандартное отклонение не превышает 0.07.

**Ключевые слова:** экстракция, комплекс иридия(IV) с ПАР, двухфазные водные системы, спектрофотометрия.

Иридий вследствие химической инертности, особых физических свойств широко применяется в различных областях науки и техники. В ломе и отходах драгоценных металлов по ГОСТ рекомендуется фотометрический метод определения иридия с 4-(2-пиридилазо)-резорцином (ПАР) [1]. Методика отличается длительностью (нагревание в течение двух часов) и рекомендуется для определения иридия в интервале концентраций 5-25% с применением малораспространённого маскирующего реагента циклогександиаминтетрауксусной кислоты. Для повышения селективности, чувствительности определения платиновых ме-

таллов с ПАР используют экстракционно-фотометрические методы анализа [2, 3]. В качестве экстрагентов применяют метилизобутилкетон, четвертичные аммониевые основания, трибутилфосфат, дифенилгуанидин в хлороформе и др. Перспективным направлением экстракционных методов разделения, концентрирования металлов является применение двухфазных водных систем (ДВС), удовлетворяющих требованиям «зелёной» химии и «зелёной» экстракции [4-8]. Наличие в молекуле ПАР окси-группы в пара-положении к азогруппе делает реагент и его комплексы гидрофильными соединениями. В ДВС обе фазы содержат значительные количества воды, влияние гидратации на перенос вещества из одной фазы

в другую незначительно и успешно применяются гидрофильные реагенты.

Нами исследована экстракция комплексов палладия (II), родия (III) с ПАР и разработаны гибридные методики экстракционно-фотометрического определения аналитов [9-11]. В продолжение этих исследований представляет интерес изучение экстракции комплекса иридия с ПАР в ДВС, обусловленное также и тем, что родий и иридий являются химическими аналогами. В работе [12] показана возможность экстракции иридия с ПАР в расслаивающихся водных системах.

Цель данной работы – изучение межфазного распределения комплекса иридия (IV) с ПАР в ДВС и разработка на этой основе методики экстракционно-фотометрического определения аналита с улучшенными аналитическими характеристиками.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали этанол, ИПС (х.ч.), сульфат аммония (х.ч.). Раствор ПАР («Reanal») с содержанием основного вещества > 99% готовили растворением навески реагента в дистиллированной воде. Исходный раствор иридия (IV) (1 мг/см<sup>3</sup>) – растворением навески IrO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O в 6 М растворе HCl при нагревании.

Спектрофотометрические измерения проводили на фотоколориметре КФК-3, спектрофотометре 2000 ЗАО «ОКБ СПЕКТР». Кислотность растворов контролировали иономером И-160 МИ ООО «Измерительная техника».

Соединения иридия с ПАР на холоде не образуются из-за кинетической инертности аквакомплексов. В технологических растворах иридий присутствует преимущественно в виде [IrCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> и [IrCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, которые проявляют кинетическую инертность при взаимодействии с органическими реагентами [2, 13]. Эффективным приёмом ускорения реакции иридия (IV) с ПАР является одновременное активное воздействие температуры и активного лиганда ацетат-ионов, входящих в состав буферного раствора [14]. Для получения комплекса иридия (IV) с ПАР в термостойкий стакан помещали раствор, содержащий иридий (IV), раствор ПАР при соотношении [Ir<sup>4+</sup>]/[ПАР]=1:20. Устанавливали pH раствором ацетата натрия в пределах 4.9-5.1, затем прибавляли ацетатный буферный раствор (pH=5.0) и нагревали на кипящей водяной бане 2 часа. После охлаждения до комнатной температуры полученный раствор комплекса иридия с ПАР переносили в мерную колбу на

25.0 см<sup>3</sup>, прибавляли 10 см<sup>3</sup> ИПС для получения прозрачного раствора и доводили объём до метки дистиллированной водой. Дополнительными опытами установлено, что введение в исследуемую систему катионного поверхностно-активного вещества бромид триметилцетиламмония (ЦТА), также, как и ацетат-ионов, снижает время получения комплекса до 40 мин. (рис.1).

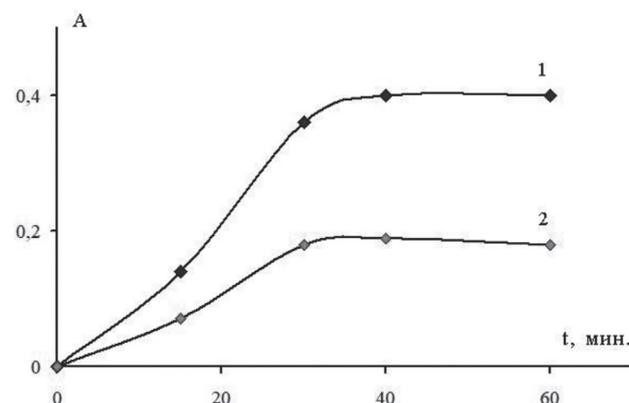


Рис. 1. Зависимость оптической плотности комплекса иридия с ПАР от времени: 1 – Ir – CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> – ПАР; 2 – Ir – ЦТА – ПАР pH=5.0, C(Ir)=2·10<sup>-5</sup> моль/дм<sup>3</sup>

Влияние ПАВ на аналитические характеристики комплексов платиновых металлов с ПАР представлено в работах [15-17]. Максимальное значение оптической плотности раствора комплекса иридия с ПАР при получении его в течение 40 мин достигается при одновременном действии КПАВ на примере ЦТА, ацетат-ионов при повышенной температуре (табл.1).

Таблица 1.

Влияние ЦТА и CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>-ионов на оптическую плотность раствора комплекса иридия с ПАР (t<sub>нагр</sub>=40 мин)

Система	А
Ir – CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> – ПАР	0.005
Ir – CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> – ПАР*	0.370
Ir – ЦТА – CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> – ПАР	0.400
Ir – ЦТА – ПАР	0.180

\* - нагревание в течение 2 часов

Для выбора условий экстракции в делительную воронку вводили раствор комплекса иридия с ПАР, содержащий 50 мкг Ir (IV), необходимое количество высаливателя (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для расслаивания фаз. Водную фазу разбавляли дистиллированной водой до 15 см<sup>3</sup>, добавляли 5 см<sup>3</sup> ИПС. Установлено, что экстракционное равновесие достигается в течение 2 мин. Содержание иридия в равновесных фазах системы определяли спектрофотометрическим методом с ПАР. Эксперимент проводили при комнатной температуре.

Выбор высаливателя для извлечения иридия осуществляли в соответствии с рядом устойчивости комплексов платиновых металлов с неорганическими лигандами:  $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- < \text{CN}^-$ . В качестве высаливателя для извлечения иридия был выбран насыщенный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , так как иридий образует наименее устойчивый комплекс с  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионами. Расслаивание фаз происходит при концентрации сульфата аммония 2.0-2.7 моль/дм<sup>3</sup>. Верхняя концентрационная граница обусловлена растворимостью соли в воде, нижняя – отсутствием разделения фаз. Соотношение водной и органической фаз 3:1 является оптимальным для извлечения иридия, при котором объём выделившейся органической фазы соответствует объёму вводимого экстрагента.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При выборе экстрагента комплекса иридия с ПАР наряду с полнотой извлечения, селективностью руководствовались представлениями опасности органических растворителей. С учётом летучести и токсичности [19] органические растворители можно расположить в ряд: этанол < ИПС < амиловый спирт < метилизобутилкетон < трибутилфосфат < хлороформ. В ДВС экстрагент насыщен водой, летучесть его уменьшается и снижается опасность. Известно, что комплекс иридия с ПАР хорошо растворим в этаноле, пропанол, ИПС. Комплекс иридия с ПАР в присутствии высаливателя  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  извлекается этанолом, ИПС на 96 и 99% соответственно. Степень извлечения аналита этанолом меньше по сравнению с ИПС, т.к. объём выделившейся органической фазы этанола меньше объёма, вводимого экстрагента. Наиболее быстрое и чёткое разделение наблюдается для ИПС, который нами был выбран в качестве экстрагента для дальнейших исследований. Экстракцию иридия (IV) проводили при pH=5.0, при избытке фотометрического реагента, который необходим для устранения мешающего влияния сульфат-ионов. Соотношение иридий : ПАР= 1 : 20, концентрация иридия (IV) составляла  $1.0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

В работе [14] установлено, что независимо от степени окисления иридия в исходном растворе в соединении с ПАР иридий входит только в степени окисления III. При нагревании и в присутствии ИПС иридий (IV) восстанавливается до иридия (III). Кроме того, иридий (IV) может восстанавливаться самим реагентом ПАР. Исследование экстракции иридия (III) с ПАР является предметом дальнейших исследований.

В спектрах поглощения комплекса иридия с ПАР в органической фазе наблюдается максимум поглощения при  $\lambda=550$  нм. По сравнению с водной фазой ( $\lambda=520$  нм) наблюдается увеличение светопоглощения и сдвиг максимума в длинноволновую область, это может быть обусловлено абсолютным концентрированием, сольватацией комплекса молекулами изопропанола. Аналогичные результаты были получены для комплекса родия (III) с ПАР [20].

В оптимальных условиях извлечения иридия (IV) с ПАР изучена экстракция сопутствующих металлов (табл.2). Определению иридия практически не мешает церий (III), скандий (III), уран (VI), алюминий (III), железо (III), за счёт образования неэкстрагируемых сульфатных комплексов. В изученных условиях определению иридия мешает родий (III). Мешающее влияние родия (III) можно устранить экстракцией хлоридных комплексов [20].

Полученные результаты явились основой разработки методики экстракционно-фотометрического определения иридия с ПАР в растворе. Прямой зависимости наблюдается в интервале концентраций иридия (IV) 0.8–6.0 мкг/см<sup>3</sup>. Содержание иридия определяли по градуировочному графику, проведённому через все стадии анализа. Правильность результатов разработанной методики анализа оценена методом «введено-найдено» на модельных растворах, содержащих железо и медь (табл.3). Характеристики разработанной методики экстракционно-фотометрического определения иридия (IV) с ПАР представлены в табл. 4.

Таблица 2.  
Комплексообразование и экстракция металлов с ПАР в системе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{ПАР} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$

Ион металла	Концентрация, мкг	A – оптическая плотность
Ir (IV)	50	0.340
Ce (III)	100	0.008
Sc (III)	100	0.050
U (VI)	100	0.020
Al (III)	2500	0.030
Mg (II)	2500	0.024
Cu (II)	1250	0.062
Fe (III)	50	0.028
Ni (II)	25	0.030

Таблица 3.  
Правильность экстракционно-фотометрического определения иридия (IV) ( $n=6, P=0,95$ )

Введено	Найдено	$S_r$
мкг/см <sup>3</sup>		
2.0	2.0±0.1	0.06
1.0	0.9±0.1	0.07

Таблица 4.  
Характеристики методики экстракционно-фотометрического определения иридия с ПАР

Характеристика	Значение
Степень извлечения R, %	99
Диапазон линейности, мкг/см <sup>3</sup>	0.8–6.0
Уравнение градуировочной зависимости	$A = 0.0446 + 0.0032 \cdot C$
S <sub>r</sub> – относительное стандартное отклонение	0.07
Продолжительность определения, мин.	50

Методика отличается хорошей сходимостью (S<sub>r</sub> = 0.06–0.07).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена экстракционная система ИПС – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O для извлечения комплекса иридия(IV) с ПАР со спектрофотометрическим определением его в экстракте. С целью разработки ускоренной методики определения иридия изучены факторы, влияющие на скорость образования комплекса иридия (IV) с ПАР, который проявляет кинетическую инертность при взаимодействии с фотометрическим реагентом. Время образования комплекса сокращено в три раза за счёт одновременного воздействия следующих факторов: повышение температуры (водяная баня), влияние катионного ПАВ типа бромида триметилцетиламмония, активного лиганда – CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> – ионов. В соответствии с требованием «зелёной» химии вместо опасного органического растворителя диоксана, который применяют для получения прозрачных растворов комплекса, предложен менее токсичный ИПС, который одновременно является экстрагентом. Разработана методика экстракционно-фотометрического определения иридия с ПАР с применением ДВС. Правильность методики доказана методом «введено-найдено». Относительное стандартное отклонение не превышает 0.07.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ДСТУ 2829.8-94. Лом и отходы драгоценных металлов и сплавов. Методы определения иридия. 1994, 7 с.
2. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. Москва, Наука, 1982, 230 с.
3. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.Н. Аналитическая химия металлов платиновой группы. Москва, Едиториал УРСС, 2003, С. 26-31.

4. Armenta S., Garrigues S., Guardia M. // Trends Anal. Chem. 2015. Vol. 71. № 9, pp. 2-8.
5. Shkinev V.M., Molochnikova N.P., Zvarova T.I., Spivakov B.Ya., Myasoedov B.F., Zolotov Yu.A. // J. Radional. Nucl. Chem. 1985. Vol. 88/1, pp. 115-120.
6. Rogers R.D., Bond A.W., Bauer C.R. // Sep. Sci. Technol. 1993. Vol. 25. № 5, pp. 1091-1126.
7. Chung N.H., Tabata M. // Talanta. 2002. Vol. 58, pp. 927-933.
8. Ann E., Scott T. Griffin, Deborah H. Harman, Robin D. Rogers // Journal of Chromatography B. 2000. Vol. 743, pp. 107-114.
9. Симонова Т.М., Дубровина В.О., Шелемеха О.В. Патент України №31219, 2011.
10. Симонова Т.Н., Дубровина В.А., Морозова И.А. // Вопросы химии и хим. технологии. 2009. № 5, С. 81-85.
11. Симонова Т.Н., Гаращенко Н.Н. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т19. № 4, С. 498-504.
12. Симонова Т.Н., Дубровина В.А., Некрасова Е.А. // «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии», материалы III Всероссийского симпозиума, 2-8 октября 2011 г., Краснодар, 2011, с. 83.
13. Горошко Г.Г., Дедков Ю.М., Ермаков А.Н. // Журнал аналитической химии. 1978. Т. 33. № 6. С. 1114-1119.
14. Шурупова Т.И., Иванов В.М. // Журнал аналитической химии. 1981. Т. 36. С. 926-932.
15. Пилипенко А.Т., Дьяченко Н.А., Фалендыш Н.Ф. // Химия и технология воды. 1994. Т. 16. № 4. С. 396-403.
16. Пилипенко А.Т., Дьяченко Н.А., Фалендыш Н.Ф. // Украинский химический журнал. 1987. Т 53. № 2. С. 181-184.
17. Савин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. // Журнал аналитической химии. 1987. Т. 33. № 5. С.865-869.
18. Горошко Г.Г., Дедков Ю.М., Ермаков А.Н. // Доклады АН СССР. Сер. хим. 1975. Т. 221. С. 613-616.
19. Перельман В.И. Краткий справочник химика. Москва, ГХИ, 1956, 620 с.
20. Симонова Т.И., Некрасова Е.А. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2020. Т 20. № 2. С. 299-304.

Симонова Т. Н., Некрасова Е. А.

Донецкий национальный университет  
Симонова Т. Н., к.х.н., доцент кафедры аналитической химии  
E-mail: simonovtn@yandex.ru

Некрасова Е. А., магистрант кафедры аналитической химии

Donetsk National University  
Simonova T. N., PhD., Associate Professor,  
analytical chemistry department  
E-mail: simonovtn@yandex.ru

Nekrasova E. A., Master, analytical chemistry department

## IRIDIUM (IV) EXTRACTION PHOTOMETRIC DETERMINATION WITH 4-(2-PYRIDYLAZO) RESORCINOL USING A TWO-PHASE AQUEOUS SYSTEM BASED ON ISOPROPANOL

T. N. Simonova, E. A. Nekrasova

Donetsk National University

**Abstract.** A two-phase aqueous system isopropanol (IPA) - water - ammonium sulfate - 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR) was proposed for iridium extraction and photometric determination in the extract based on the principles of "green" extraction. From concentrated sulfate solutions the iridium(IV) complex with PAR is almost completely extracted by 99% with IPA. The optimal conditions for phase separation, of iridium(IV) complex with PAR were found: ammonium sulfate concentration is 2.0-2.7 mol/dm<sup>3</sup>; the ratio of aqueous and organic phases is 3:1, the ratio of iridium:PAR = 1:20; pH 4.9-5.1. The optimal conditions for the formation of iridium(IV) complex with PAR were established. In order to develop an accelerated method for iridium determination, the factors influencing the rate of formation of the iridium(IV) complex with PAR were studied. The time of iridium complex with PAR formation was reduced by 3 times due to the simultaneous action of the following factors: temperature increasing, the effect of the cationic surfactant cetyltrimethylammonium (CTMA) bromide and the active ligand of acetate ions. The formation of iridium (IV) complex with PAR occurs within 40 minutes when heated in a water bath in the presence of CTMA bromide and an acetate buffer solution. To obtain a transparent solution of iridium (IV) complex an organic solvent IPA was proposed which is also an extractant. A technique for the iridium extraction-photometric determination with PAR using isopropanol has been developed. The duration of the determination is 50 minutes. The linearity range is 0.8-6.0 µg/cm<sup>3</sup>. Cerium (III), scandium (III), uranium (VI), aluminium (III), iron (III) practically don't influence iridium determination in optimal conditions due to the formation of non-extractable sulfate complexes. The correctness of the method was proved by the "entered-found" method. The relative standard deviation does not exceed 0.07.

**Keywords:** extraction, iridium(IV) complex with PAR, two-phase aqueous systems, spectrophotometry.

### REFERENCES

1. DSTU 2829.8-94. Lom i otkhody dragotsennykh metallov i splavov. Metody opredeleniya iridiya. 1994, 7 p.
2. Ivanov V. M. Geterotsiklicheskie azotsoderzhashchie azosodineniya. Moscow, Nauka Publ., 1982, 230 p.
3. Zolotov Yu. A., Varshal G.M., Ivanov V.N. Analiticheskaya khimiya metallov platinovoi gruppy. Moscow, Editorial URSS, 2003, pp. 26-31.
4. Armenta S., Garrigues S., Guardia M., Trends Anal. Chem., 2015, Vol. 71, No. 9, pp. 28.
5. Shkinev V.M., Molochnikova N.P., Zvarova T.I., Spivakov B.Ya., Myasoedov B.F., Zolotov Yu.A., J. Radional. Nucl. Chem., 1985, Vol. 88/1, pp. 115-120.
6. Rogers R.D., Bond A.W., Bauer C.R., Sep. Sci. Technol., 1993, Vol. 25, No. 5, pp. 1091-1126.
7. Chung N.H., Tabata M., Talanta, 2002, Vol. 58, pp. 927-933.
8. Ann E., Griffin S.T., Harman D.H., Rogers R.D., Journal of Chromatography B, 2000, Vol. 743, pp. 107-114.
9. Symonova T.M., Dubrovyna V.O., Shelemeha O.V. Patent Ukrainy, no. 31219, 2011.

10. Simonova T.N., Dubrovina V.A., Morozova I.A., *Voprosy khimii i khim. tekhnologii.*, 2009, No. 5, pp. 81-85.
11. Simonova T.N., Garashchenko N.N., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2019, Vol. 19, No. 4, pp. 498-504.
12. Simonova T.N., Dubrovina V.A., Nekrasova E.A., «Razdelenie i kontsentrirovanie v analiticheskoi khimii i radiokhimii», *Materialy III Vserossiiskogo simpoziuma*, Oktober 2-8, 2011, Krasnodar, p. 83.
13. Goroshko G.G., Dedkov Yu.M., Ermakov A.N., *Journal of Analytical Chemistry*, 1978, Vol. 33, No. 6, pp. 1114-1119.
14. Shurupova T.I., Ivanov V.M., *Zhurnal analiticheskoi khimii*, 1981, Vol. 36, pp. 926-932.
15. Pilipenko A.T., D'yachenko N.A., Falendysh N.F., *Khimiya i tekhnologiya vody*, 1994, Vol. 16, No. 4, pp. 396-403.
16. Pilipenko A.T., D'yachenko N.A., Falendysh N.F., *Ukrainskii khimicheskii zhurnal*, 1987, Vol. 53, No. 2, pp. 181-184.
17. Savin S.B., Chernova R.K., Shtykov S.N., *Journal of Analytical Chemistry*, 1987, Vol. 33, No. 5, pp. 865-869.
18. Goroshko G.G., Dedkov Yu.M., Ermakov A.N., *Reports of the USSR Academy of Sciences. Ser. chem.*, 1975, Vol. 221, pp. 613-616.
19. Perelman V.I. *A quick reference book of a chemist*. Moscow, GKI, 1956, 620 p.
20. Simonova T.I., Nekrasova E.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2020, Vol. 20, No. 2, pp. 299-304. DOI: 10.17308/sorpchrom.2020.20/2785.