Вольтамперометричне визначення Ir(IV) за допомогою 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегід оксиму

Р.В. Харчук, О.С. Тимошук

Кафедра аналітичної хімії, хімічний факультет, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 6, Львів, 79005, Україна, e-mail: kharchukroman@ukr.net

Надійшла: 02 грудня 2010 р / Прийнята до друку: 17 листопада 2011 р.

Розроблено вольтамперометричну методику визначення Ir(IV) за допомогою 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегід оксиму в кислому середовищі (pH 3,5) при постійній іонній силі розчину μ = 0,16 М. Лінійність $I_n^к$ від $C_{Ir(IV)}$ зберігається від $5{,}0\cdot10^{-7}$ до $3{,}5\cdot10^{-6}$ М. Нижня визначувана концентрація металу рівна $5{,}5\cdot10^{-7}$ М. Досліджено селективність визначення Ir(IV) з використанням розробленої методики. Методику апробовано при аналізі модельних розчинів.

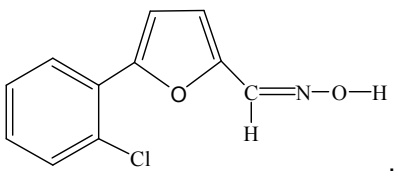
***R.V. KHARCHUK, O.S. TYMOSHUK**. VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF IRIDIUM(IV) USING 5-(2-CHLORPHENIL)-FURAN-2-CARBALDEHYDE OXYME – The voltammetric method for determination of Ir(IV) by means of 5-(2-chlorophenyl)-furan-2-carbaldehyde oxyme in acidic media (pH 3.5) at a constant ionic strength of a solution μ = 0,16 M has been elaborated. The linearity range for Ir(IV) determination is $5.0\cdot10^{-7}$ – $3.5\cdot10^{-6}$ M. The limit of quantification is $5.0\cdot10^{-7}$ M. The selectivity of Ir(IV) estimation with furan-oxime derivative has been investigated. The elaborated method has been approved during the analyses of model solutions.*

Ключові слова: іридій (IV), вольтамперометрія, монооксимові похідні

Keywords: iridium(IV), voltammetry, monooximes derivative

Використання Іридію у промисловості набуває все більшого значення. Приладобудування, радіотехнічна промисловість, комп'ютерна техніка – це не повний перелік тих галузей, де Іридій застосовується як в чистому вигляді, так і в різноманітних композиція та сплавах. Це насамперед вимагає надійне та точне встановлення його вмісту в складних об'єктах. Вольтамперометрія гідно конкурує з фізико-хімічними методами аналізу, завдяки високій чутливості обумовленій кінетичними та каталітичними електрохімічними ефектами, зокрема в аналітичній хімії Іридію [1].

Використання органічних реагентів у вольтамперометричному аналізі дозволяє зменшити нижню межу та покращити вибірковість визначення. Широкого застосування в аналітичній хімії металів VIII групи набули оксимові похідні [2-8], зокрема і для платиноїдів [8-15]. Нами досліджено можливість вольтамперометричного визначення Ir(IV) за допомогою 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегід оксиму:



.

Даний реагент є жовтим порошком погано розчинним у воді та добре розчинним в етанолі та водно-етанольних розчинах.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктом дослідження є іони іридію(IV) та його вольтамперометрична поведінка у присутності оксимів. Вихідний стандартний розчин Ir(IV) ($[IrCl_6]^{2-}$) готували спіканням точної наважки металічного іридію з окиснювальною сумішшю $NaNO_3$, NaOH та BaO_2 кваліфікації "ч.д.а." з подальшим розчиненням отриманого плаву в 3 М HCl ("о.с.ч.") [16]. Домінуючу форму існування Ir(IV) встановлювали спектрофотометрично, порівнянням електронних спектрів поглинання отриманого розчину із описаними в літературі [17, 18]. У зв'язку із можливими втратами іридію при спіканні проводили додаткову стандартизацію йодометричним титруванням [16]. Робочі розчини готували розведенням відповідної аліквоті в 1 М хлоридній кислот. Всі допоміжні реактиви, які використовувалися в роботі були кваліфікації "ч.д.а."

Вихідні розчини 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегід оксиму концентрації $1{,}25 \times 10^{-3}$ М готували розчиненням точної наважки очищеного реагенту в чистому етанолі.

Кислотність середовища контролювали pH-метром pH-150 М за допомогою комбінованого скляного електрода. Вольтамперометричні дос-

лідження проводили на осцилополярографі ЦЛА-03 з триелектродною коміркою, де робочий електрод – ртутно крапаючий (р.к.е.), електрод порівняння – насичений каломелевий (н.к.е.), допоміжний електрод – платинова дротина.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Вольтамперометричні дослідження проводили в межах концентрації реагенту $3{,}5\cdot10^{-7}$ – $5{,}0\cdot10^{-6}$ моль/л. На вольтамперограмах процесу відновлення реагенту при pH 1,0-9,5 спостерігали один пік (рис.1,а), а при pH>10 – два катодні піки (рис.1,б).

Перший пік відновлення оксиму роздвоюється зі збільшенням подачі швидкості напруги поляризації до V = 16 В/с (рис.2).

Залежність вольтамперометричних характеристик процесу відновлення органічного реагенту наведено на рис. 3. Зі зменшенням кислотності середовища розчину потенціал лінійно зсувався в катодну область з кутовим коефіцієнтом 60,7 мВ/pH, що, вказує на участь іонів гідрогену в електрохімічному процесі.

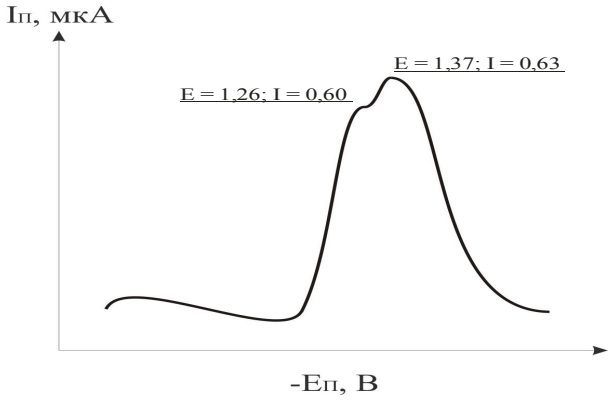
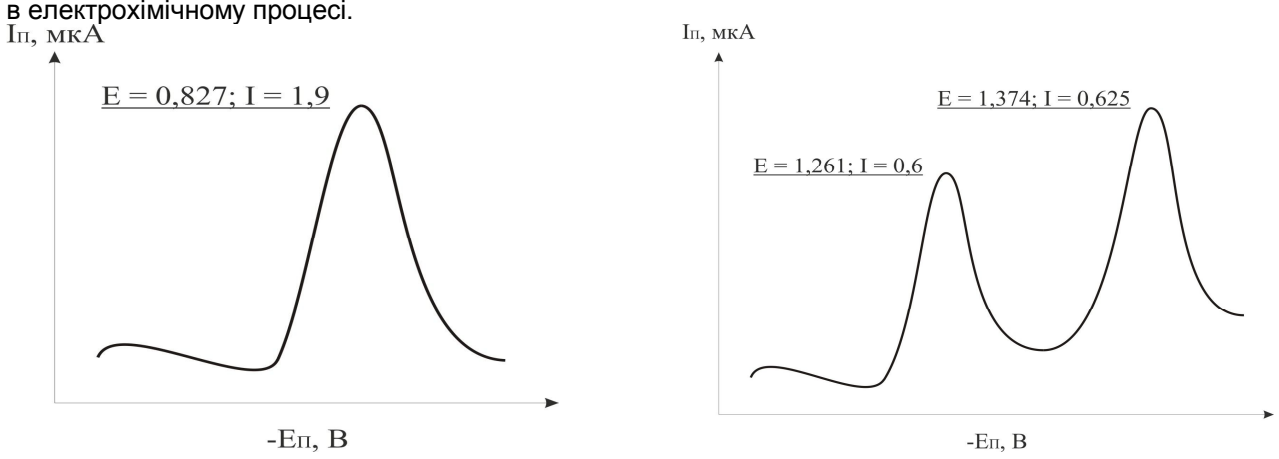
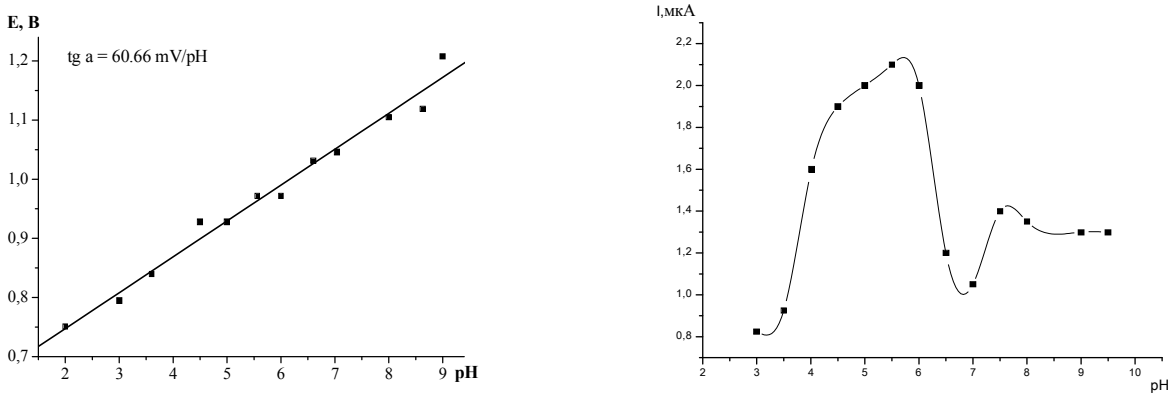


Рис. 2. Загальний вигляд вольтамперограми роздвоєння першого піку 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегід оксиму $C_{реаг}$ = $5{,}0\cdot10^{-5}$ М, μ=0,16 М, V = 16 В/с.



а б

Рис. 1. Вольтамперограма процесу відновлення 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегід оксиму на ацетатному буферному розчині pH = 4,5 (*а*), та на аміачному буферному розчині pH = 10,5 (*б*); $C_{реаг}$ = $5{,}0\ 10^{-5}$ М, μ=0,16 М, V = 0,5 В/с.



а б

Рис. 3. Залежність потенціалу піку (а) та струму відновлення (б) 5-(4-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегід оксиму від кислотності середовища ($C_{реаг}$ = $5{,}0\cdot10^{-5}$ М, μ=0,16 М, V = 0,5 В/с)

© Р.В. Харчук, О.С Тимошук

Відсутність анодного піку на вольтамперограмі вказує на необоротний характер процесу відновлення (α = 1). Знайдене значення $αn_α$ згідно розрахунку висхідної вітки першого піку полярограми, для наведених вольтамперограм близьке до 1, що вказує на перенесення одного електрону в електрохімічному процесі.

Значення кутового коефіцієнту логарифмічної залежності величини струму від швидкості подачі напруги поляризації (табл. 1) є близькими до 0,5 що, ймовірно, вказує на квазідифузійну природу процесу відновлення, тобто кінетична та адсорбційна складові струму взаємокомпенсуються (константа протонізації реагенту та константа швидкості його адсорбції на поверхні електроду є одного порядку).

Таблиця 1. Залежність критерію Семерано процесу відновлення 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегід оксиму від кислотності середовища

pH(Ac)*	ΔIgI/ΔIgV	pH	ΔIgI/ΔIgV
2,15	0,51	7,0 (Ac)	0,47
2,5	0,36	7,55 (Ac)	0,33
3,05	0,47	8,0 (Ac)	0,32
3,5	0,47	8,3 (Ac)	0,34
4,0	0,53	7,5 (NH_4)*	0,38
4,5	0,59	8,0 (NH_4)	0,42
5,0	0,58	8,5 (NH_4)	0,44
5,5	0,58	9,0 (NH_4)	0,46
6,0	0,55	9,5 (NH_4)	0,43
6,5	0,55	10,0 (NH_4)	0,46

Примітки. (Ac)* – ацетатний буфер; (NH_4)* – аміачний буфер

Відсутність анодного піку на вольтамперограмі вказує на необоротний характер процесу відновлення (α = 1). Знайдене значення $αn_α$ згідно розрахунку висхідної вітки першого піку полярограми, для наведених вольтамперограм близьке до 1, що вказує на перенесення одного електрону в електрохімічному процесі.

Значення кутового коефіцієнту логарифмічної залежності величини струму від швидкості подачі напруги поляризації (табл. 1) є близькими до 0,5 що, ймовірно, вказує на квазідифузійну природу процесу відновлення, тобто кінетична та адсорбційна складові струму взаємокомпенсуються (константа протонізації реагенту та константа швидкості його адсорбції на поверхні електроду є одного порядку).

Встановлено, що наявність у розчинах іридію оксиму не призводить до виникнення каталітичних струмів виділення водню. Поряд з тим, наявність іонів Ir(IV) призводить до збільшення величини аналітичного сигналу першого піку відновлення органічного реагенту.

Залежність сили струму від кислотності середовища відновлення органічного реагенту у присутності іонів іридію(IV) значно відрізняється за характером від аналогічної залежності за умови відсутності іонів металу. Дані наведенні на рис 3,б та рис 4 вказують, що максимальне зростання катодного струму є при pH 3,5. Саме це значення pH було вибране нами як оптимальне для визначення іонів іридію (IV), при цьому є максимальна різниця в значеннях катодного струму та найкраща відтворюваність результатів.

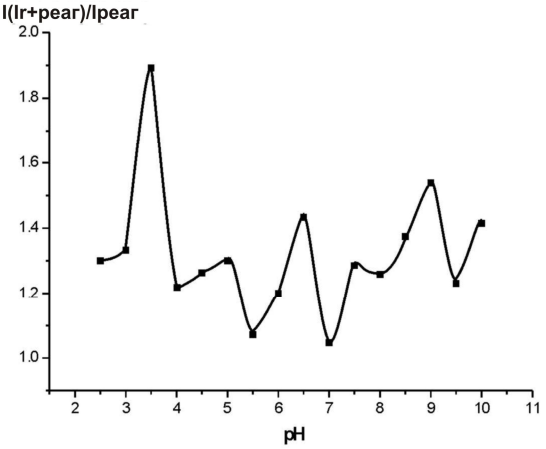


Рис. 4. Залежність величини "екзальтації" струму відновлення 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегід оксиму іонами Ir(IV) від кислотності середовища ($C_{реаг}$ = 5,0·10^{-5} М, C_{Ir} = 3,6·10^{-6} М, μ=0,16 М, V = 0,5 В/с)

Досліджено залежність приросту катодного струму в умовах максимального збільшення аналітичного сигналу від концентрації іонів Ir(IV). Як видно, з рис. 5, для іонів іридію лінійність залежності зберігається в межах концентрацій 5,0·10^{-7} – 3,5·10^{-6} М.

Таблиця 2. Метрологічні характеристики вольтамперометричного визначення Ir(IV) за піком відновлення 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегід оксиму на ацетатному буферному розчині $C_{реаг}$ = 5,0·10^{-5} М, μ=0,16 М, *V = 0,5 В/с, pH = 3,5*

Межі лінійної залежності $I_п^к$, мкА від $C_{Ir(IV)}$, моль/л	5,0·10^{-7}–3,5·10^{-6}
Рівняння ГГ, $I_п^к = a + b·10^6C$	$I_п^к$=0,43+0,95·10^{6}C
Коефіцієнт кореляції, R	0,9982
Нижня межа визначення, $C_н$, моль/л	5,5·10^{-7}

Примітки. ГГ - градуювальний графік.

Селективність визначення іридію(IV) з 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегід оксимом наведена у табл. 3. Сторонній вплив іонів перевіряли до концентраційного (молярного) співвід-

ношення Ir(IV) : іон, коли відхилення у значенні величини катодного струму у присутності стороннього елементу перевищувало п'ять відсотків або до значного спотворення вигляду вольтамперограми.

Таблиця 3. Вибірковість вольтамперометричного визначення іридію у присутності 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегід оксиму

Сторонній іон	Ir(IV):іон
Ca(II)	1:100
Ba(II)	1:50
Cd(II)	1:50
Sn(II)	1:50
Cu(II)	1:50
Ni(II)	1:50
Fe(III)	1:100
Cr(III)	1:100
Co(III)	1:50
Pd(II)	1:10
Pt(IV)	1:10
Ru(IV)	1:0,1
Rh(III)	1:1

Як видно з даних табл. 3, визначенню Ir(IV) у присутності фураноксиму не заважають іони неплатинових металів.

Натомість іони Ru(IV) та Rh(III) проявляють співкаталітичну дію, що надто утруднює аналіз.

Розроблену методику визначення Ir(IV) апробовано на модельних розчинах (табл. 4). Одержано задовільні результати, які дають підставу стверджувати про можливість використання цієї методики в аналітичній практиці.

Виходячи із отриманих результатів, було проведено порівняння розробленої методики з іншими вольтамперометричними методиками [19 – 22] без попереднього концентрування іонів іридію табл. 5. Використання каталітичних струмів виділення водню, згідно [19] можливе лише в дуже кислих розчинах до pH ~ 2,5 та характеризується поганою чіткістю піків.

Нижня межа визначення іонів Ir(IV) з використання α-фурилмонооксиму досягається при попередньому відділені від інших супутніх іонів платинових металів методом електрофорезу чи хроматографії [20]. Використання твердих електродів не дозволяють досягнути межі визначення < 10^{-6} моль/л [21, 22].

Таблиця 4. Правильність вольтамперометричного визначення іридію у модельних розчинах за допомогою 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегід оксиму на фоні ацетатного буферного розчину

($C_{реаг}$ = 5,0·10^{-5} М, pH = 3,5; μ = 0,16 М, V = 0,5 В/с)

Склад* матричного розчину	Введено* Ir(IV), мкг	Знайдено Ir(IV), мкг	Відносна похибка, %	S_r
420 мкг Cd(II) 230 мкг Cu(II) 10 мкг Pd(II)	20	20,2	1,0	0,029
		19,4	3,0	
		19,6	2,0	
		20,8	4,0	
		20,4	2,0	
420 мкг Cd(II) 420 мкг Fe(III) 220 мкг Co(II)	20	20,4	2,0	0,026
		20,6	3,0	
		20,2	1,0	
		19,6	2,0	
		19,4	3,0	
300 мкг Ca(II) 220 мкг Ni(II) 230 мкг Cu(II)	20	20,5	2,5	0,026
		20,4	2,0	
		19,4	3,0	
		20,2	1,0	
		20,8	4,0	

Примітки: * - в кінцевому полярографованому розчині

© Р.В. Харчук, О.С Тимошук

Таблиця 5. Визначення іонів Іридію вольтамперометричним методом.

Реагент	Індикаторний електрод	Вольтамперометричний ефект	Межі лінійності, моль/л	Особливості умов виконання	Література
5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегід оксим	р.к.е.	підсилення аналітичного сигналу відновлення органічного реагенту	$5{,}0\cdot10^{-7}$ – $3{,}5\times10^{-6}$	описані у статті	-
пірокатехін фіолетовий	р.к.е.	використання каталітичних струмів виділення водню	$1{,}0\cdot10^{-6}$ – $5{,}0\cdot10^{-4}$	Контроль кислотності середовища	[19]
α-фурилмонооксим	р.к.е.	використання каталітичних струмів виділення водню	$5{,}0\cdot10^{-8}$ – $5{,}0\cdot10^{-7}$	попереднє відділення від металів платинової групи	[20]
не застосовують	скловуглецевий електрод	виникаючий пік відновлення іонів металу	$5{,}7\cdot10^{-5}$ – $1{,}2\cdot10^{-3}$	попереднє маскування іонів Fe(III) та Ru(IV)	[21]
не застосовують	графітовий модифікований електрод	виникаючий пік відновлення іонів металу	$1{,}0\cdot10^{-6}$ – $3{,}0\cdot10^{-4}$	попереднє відділення від металів платинової групи	[22]

Методика вольтамперометричного визначення іридію(IV) з 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегід оксимом за зростанням піку відновлення органічного реагенту

У колбу місткістю 25,0 мл вносили 2,0 мл 2 М розчину натрій ацетату і розчин Ir(IV) (з розрахунку, щоб кінцева концентрація іонів Ir(IV)була в межах $7{,}0\cdot10^{-7}$ - $4{,}0\cdot10^{-6}$ моль/л). До отриманого розчину додавали 1,0 мл C_2H_5OH, 1,0 мл свіжовиготовленого розчину 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегід оксиму з концентрацією $1{,}25\cdot10^{-3}$ моль/л і доливали дистильовану воду до загального об'єму ~ 20 мл. Значення pH 3,5 встановлювали за допомогою розчинів CH_3COOH і NaOH (не потрапляючи у лужну область!).

Одержаний розчин доводили до мітки дистильованою водою.

Повторно контролювали кислотність середовища на pH-метрі, щоб різниця в значеннях pH для паралельних розчинів була не більше 0,1 одиниці pH.

Досліджуваний розчин переносили в електролізер, видаляли розчинений кисень продуванням через чарунку очищеного аргону протягом 15 хвилин, і полярографували в діапазоні потенціалів від 0,0 В до -1,5 В (відносно н.к.е.) зі швидкістю подачі напруги поляризації V = 0,5 В/с.

ВИСНОВКИ

Вперше досліджено вольтамперометричну поведінку 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегід оксиму. Встановлено, що на вольтамперограмах спостерігалася поява одного або двох катодних піків залежно від умов полярографування. При сумісній присутності з іонами іридію(IV) спостерігається приріст катодного струму відновлення органічного реагенту.

На основі даного ефекту розроблено методику вольтамперометричного визначення іонів Ir(IV), яка характеризується задовільними метрологічними характеристиками.

Методику апробовано при аналізі модельних розчинів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Золотов Ю.А., Варшал Г.В., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 592 с.

2. Reddy K.H., Prasad N. B. L., Reddy T.S. Analytical properties of 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone: simultaneous spectrophotometric determination of copper(II) and nickel(II) in edible oils and seeds // Talanta – 2003. – Vol. 59. – P. 425-433.

3. Warren D.B., Dyson G., Grieser F., Perera J.M., Stevens G.W., Rizzacasa M.A. Characterisation of nickel(II) extraction by 2-hydroxy-5-nonylacetophenone oxime (LIX 84) in a micellar phase // Colloids and Surf. A:

Physicochem. and Engineer. Asp. – 2003 – Vol. 227. – P. 49-61.

4. Shokrollahi A., Ghaedi M., Rajabi H.R., Niband M.S. Potentiometric study of binary complexes of methyl 2-pyridyl ketone oxime, phenyl 2-pyridyl ketone oxime and diacetyl monooxime with some transition and heavy metal ions in aqueous solution // Spectrochim. Acta. Part A: Mol. and Biomol. Spectroscopy – 2008 – Vol. 71. – P. 655-662.

5. Narin I., Surme Y., Bercin E., Soylak M. SP70-α-benzoin oxime chelating resin for preconcentration–separation of Pb(II), Cd(II), Co(II) and Cr(III) in environmental samples // Journ. of Hazard. Mater – 2007 – Vol. 145. – P. 113-119.

6. Georgieva I., Trendafilova N., Bauer G. Spectroscopic and theoretical study of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II) complexes of glyoxilic acid oxime // Spectrochim. Acta Part A: Mol. and Biomol. Spectroscopy – 2006. – Vol. 63. – P. 403-415.

7. Chandra S., Dutta Sharma S., Dutta Sharma S. Mössbauer and electronic spectral studies of iron(III) complexes of oximes // Spectrochim. Acta Part A: Mol. and Biomol. Spectroscopy – 2003. – Vol. 59. – P. 755-760.

8. Para A. Complexation of metal ions with dioxime of dialdehyde starch // Carbohydrate Pol. – 2004 – Vol. 57. – P. 277-283.

9. Liu X.X., Wong W.T. Synthesis, characterisation and co-polymerisation of ruthenium 1,2-naphthoquinone-1-oxime complexes containing 4-vinylpyridine ligands // Inorg. Chim.Acta. – 2001 – Vol. 312. – P. 231-238.

10. Quiroga A.G., Cubo L., Blas E., Aller P., Navarro-Ranninger C. Trans platinum complexes design: One novel water soluble oxime derivative that contains aliphatic amines in trans configuration // Journ. of Inorg. Biochem. – 2007 – Vol. 101. – P. 104-110.

11. Chitrapriya N., Mahalingam V., Channels L.C., Zeller M., Fronczek F.R., Natarajan K. Novel Ru(II) oximato complexes with silent oxygen atom: Synthesis, chemistry and biological activities // Inorg. Chim.Acta. – 2008 – Vol. 361. – P. 2841-2850.

12. Kovács A. Theoretical study of the strong intramolecular hydrogen bond and metal–ligand interactions in group 10 (Ni, Pd, Pt) bis(dimethylglyoximato) complexes // Journ. of Organomet. Chem. – 2007 – Vol. 692. - P 5383-5389.

13. Gerasimchuk N., Goeden L., Durham P., Barnes C., Cannon J.F., Silchenko S., Hidalgo I. Synthesis and characterization of disubstituted arylcyanoximes and their several metal complexes // Inorg. Chim. Acta. – 2008 – Vol.361. – P. 1983-2001.

14. Raptopoulou C.P., Psycharis V. 2-Pyridyl aldoxime in cobalt carboxylate chemistry: Synthesis and characterization of trinuclear complexes // Inorg. Chem. Commun. – 2008 – Vol. 11. – P. 1194-1197.

15. Горошко Г.Г., Дедков Ю.М., Ермаков А.Н. Новые органические реагенты для фотометрического определения иридия и родия // Журн. аналит. хим. – 1978. – Т.33. – №6. – С.1114-1119.

16. Гинзбург С.И., Езерская Н.А, Прокофьев И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. – М.: Наука, 1972. – 613с

17. Езерская Н.А., Киселева И.Н. Кулонометрическое определение иридия во фторидно-хлоридных растворах // Журн. аналит. химии.– 2001.– Т.56, №9.– С.967-970.

18. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленых растворах. – М.: Атомиздат, 1974. – 192с.

19. О.С. Тимошук Вольтамперометрія сполук рутенію в присутності металів платинової групи // Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук. - Дніпропетровськ 2003. – стор.9.

20. Езерская Н.А., Казакевич И.А., Прохорова Г.В., Щубочкин Л.К. Каталитические токи ионов водорода в присутствии комплексов с а-фурилмонооксимом и их применение для определения иридия // Журн.аналит.химии. 1981. - Т.36, №3. - С.523-529

21. Кабанова О.Л., Стрильченко Т.Г. Вольтамперометрия иридия (IV) на стеклоуглеродном электроде // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 5. С. 879-883.

22. Шифрис В.С., Колпакова Н.А. Вольтамперометрическое определение иридия в платиновых концентратах // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 3. С. 502-505.

© Р.В. Харчук, О.С Тимошук