

УДК 541.183:543.426:546.93+546.97

**СОРБЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) И РОДИЯ(III)  
С 2,2'-ДИПИРИДИЛОМ КРЕМНЕЗЕМАМИ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ  
В ЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ**

**В.Н. Лосев, Е.В. Елсуфьев, С.В. Качин\***

*Исследована сорбция комплексов иридия(III) и родия(III) с 2,2'-дипиридиллом на кремнеземе «Силохром С-80» и сульфокатионите на его основе. Использование сорбционного выделения и концентрирования позволило в 10 раз снизить предел обнаружения иридия и повысить селективность определения родия 2,2'-дипиридиллом в присутствии рутения и осмия за счет сорбционного отделения их комплексов с 2,2'-дипиридиллом на кремнеземе.*

Один из вариантов сорбционно-люминесцентного метода основан на сорбционном выделении комплекса определяемого элемента с последующим измерением интенсивности люминесценции непосредственно на поверхности сорбента. В рамках данного подхода одним из основных требований, предъявляемых к сорбен-

---

\* © В.Н. Лосев, Государственное учреждение «Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»; Е.В. Елсуфьев, С.В. Качин, Красноярский государственный университет, 2004.

там, является их малая собственная люминесценция, определяющая малую величину холостого опыта. Такому требованию удовлетворяют сорбенты на неорганической основе (оксиды алюминия циркония, кремния и т.д.). В анализе платиновых металлов сорбционно-люминесцентный метод удачно реализован при определении рутения и осмия в виде их комплексов с 1,10-фенантролином [1].

В настоящей работе исследована сорбция комплексов иридия(III) и родия(III) с 2,2'-дипиридилем на кремнеземе и сульфокатионообменнике на его основе и ее использование для совершенствования методик сорбционно-люминесцентного определения иридия и родия.

#### Экспериментальная часть

Исходный раствор иридия(IV) (1 мг/мл) готовили из порошка металлического иридия по методике [2]. Исходный раствор родия(III) (1,7 мг/мл) в 5 М HCl готовили из коммерческого препарата трихлорида родия  $RhCl_3 \cdot 4H_2O$  квалификации «ч». Растворы с меньшими концентрациями готовили разбавлением исходных.

Растворы 2,2'-дипиридила (Dipy) в 0,01 М HCl готовили из коммерческого препарата («Реанал», Венгрия), очищенного зонной плавкой.

Сорбцию комплексов иридия и родия изучали на кремнеземе марки Силохром С-80 (удельная поверхность ~80 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор ~50 нм, фракция 0,1 - 0,2 мм) и сульфокатионите на его основе. Количество сульфогрупп по данным элементного анализа - 0,65 ммоль/г.

Спектры и интенсивность люминесценции растворов регистрировали на спектрофлуориметре, собранном на базе монохроматора МСД-1. В качестве источника возбуждения использовали стабилизированную ксеноновую лампу ДКСШ-150 с интерференционным светофильтром ( $\lambda=365$  нм). Спектры и интенсивность люминесценции замороженных образцов при 77К измеряли на установке, собранной на базе монохроматора МДР-4. В качестве источника возбуждения использовали ртутно-кварцевую лампу СВД-120А с интерференционным светофильтром ( $\lambda=365$  нм). Замораживание образцов до температуры жидкого азота проводили в специальной кювете для низкотемпературных измерений.

#### Результаты и обсуждение

Комплексы рутения(II) и осмия(II) с N-гетероциклическими аминами обладают одинаковой природой люминесценции, обусловленной СТ-переходами. Свечение комплексов типа  $[IrL_3]^{3+}$ , где L – Dipy, аналогично свечению свободного лиганда и отнесено к  $\pi-\pi^*$ -типу. Люминесценция комплексов состава  $[IrL_2Cl_2]^+$  в значительной степени зависит от природы лиганда и в основном отнесена к СТ-типу. Люминесценция родия(III) с 2,2'-дипиридилем и 1,10-фенантролином обусловлена переходами между электронными уровнями иона металла-комплексобразователя (d-d-люминесценция) и проявляется только при низких температурах (77К). Как видно на рис.1, где приведены нормированные спектры люминесценции комплексов платиновых металлов с Dipy, различие в максимумах спектров люминесценции составляет, по крайней мере, 50 нм. Это позволило разработать селективные методики люминесцентного определения рутения, осмия, иридия и родия [1,3,4]. В оптимальных условиях образования люминесцирующих комплексов иридия(III) и родия(III) с 2,2'-дипиридилем (табл. 1) пределы обнаружения составляют 0,005 и 0,08 мкг/мл соответственно [3,4]. Несмотря на достаточно низкие пределы обнаружения, селективность определения родия низка в присутствии рутения и осмия.

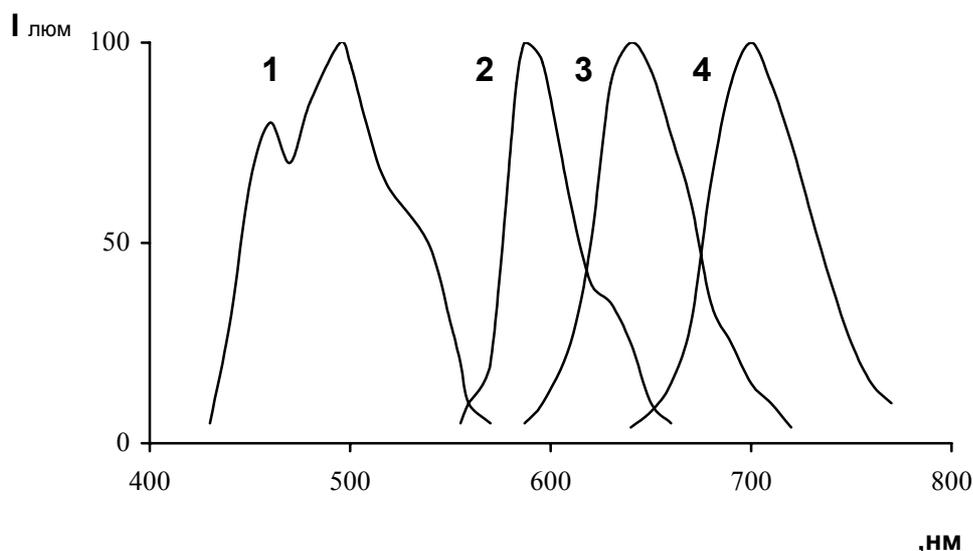


Рис.1. Нормированные спектры люминесценции комплексов  $[Ir(Dipy)_2H_2O(Dipy)]^{3+}$  (1),  $[Ru(Dipy)_3]^{2+}$  (2),  $[Rh(Dipy)_2Cl_2]^+$  (3),  $[Os(Dipy)_3]^{2+}$  (4) при 298К (1,2,4) и 77К (3)

Таблица 1

Оптимальные условия люминесцентного определения иридия и родия 2,2'-дипиридиллом

Me	$C_{dipy} \cdot 10^2, M$	$C_{red} \cdot 10^3, M$	pH	t, мин
Ir	$\geq 2,1$	4-10	4,7-5,7	220
Rh	$\geq 1,0$	25-100	4,0-5,0	15

Чувствительность определения можно повысить сорбцией комплексов платиновых металлов с Dipy и последующим измерением интенсивности их люминесценции непосредственно на поверхности сорбента [1], а селективность определения повысить за счет разницы в сорбируемости комплексов на сорбентах различной природы.

Платиновые металлы образуют с Dipy катионные комплексы, поэтому в качестве сорбентов исследовали слабый катионообменник - кремнезем марки «Силохром С-80» и сульфокатионит на его основе [5].

На рис. 2 приведены зависимости степени извлечения комплексов родия(III), иридия(III), осмия(II), рутения(II) с Dipy сульфокатионитом от pH раствора. Комплексы иридия(III), осмия(II), рутения(II) и родия(III) с 2,2'-дипиридиллом количественно извлекаются сульфокатионитом в широкой области pH. Уменьшение степени извлечения комплексов платиновых металлов с Dipy при уменьшении pH раствора, вероятно, связано с протонированием функциональных групп.

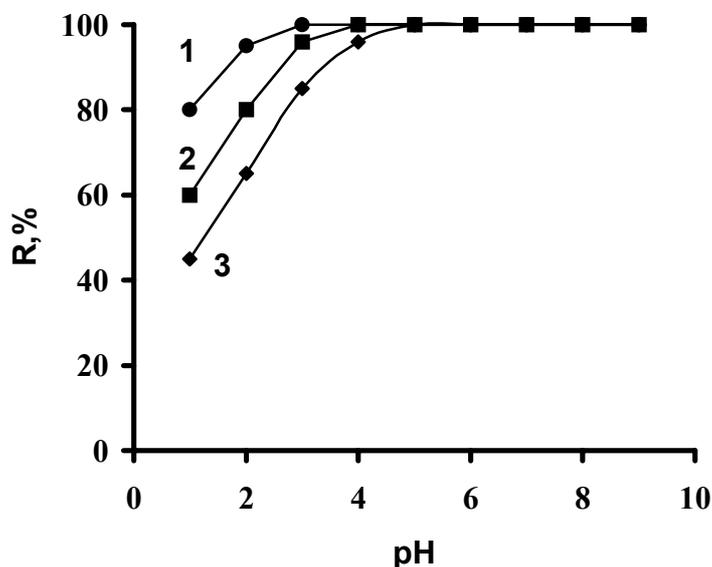


Рис.2. Зависимость степени извлечения комплексов платиновых металлов с Dipy сульфокатионитом от pH.  $[Ir(Dipy)_2H_2O(Dipy)]^{3+}$  (1),  $[Ru(Dipy)_3]^{2+}$  и  $[Os(Dipy)_3]^{2+}$  (2),  $[Rh(Dipy)_2Cl_2]^+$  (3)

Как видно из приведенных на рис. 2 зависимостей, на сульфокатионите не достигаются условия количественного разделения комплексов платиновых металлов с 2,2'-дипиридиллом.

На кремнеземе при  $pH < 4$  комплекс родия с Dipy практически не сорбируется, а комплексы  $[Ru(Dipy)_3]^{2+}$  и  $[Os(Dipy)_3]^{2+}$  извлекаются количественно (рис.3) (коэффициенты распределения равны  $8,4 \cdot 10^3$ ,  $6,7 \cdot 10^3$  см<sup>3</sup>/г соответственно). Комплекс  $[Ir(Dipy)_2H_2O(Dipy)]^{3+}$ , образующийся в оптимальных условиях, извлекается при pH 1-4 на 50%.

Это различие в сорбционной способности кремнезема по отношению к комплексам платиновых металлов использовано для увеличения селективности люминесцентного определения родия в присутствии рутения и осмия.

Определение родия 2,2'-дипиридиллом в растворе возможно в присутствии равных количеств палладия(II), иридия(IV), платины(IV); очень сильно мешают осмий(IV) и рутений(II) (табл.2). Низкая селективность может быть объяснена двумя причинами. Во-первых, нижняя граница определяемых данным методом концентраций родия достаточно велика - 0,4 мкг/мл. Во-вторых, комплексы рутения(II), осмия(II) и иридия(III) с Dipy обладают высокими квантовыми выходами люминесценции, возрастающими при понижении температуры, и спектрами, перекрывающимися со спектром комплекса родия(III) (рис.1).

После получения комплексов с 2,2'-дипиридиллом в оптимальных условиях (табл.1) подкисления раствора до pH 1 и сорбционного отделения комплексов осмия(II) и рутения(II) на кремнеземе селективность определения родия 2,2'-дипиридиллом в растворе увеличилась в присутствии рутения в 10, а осмия в 20 раз (табл.2).

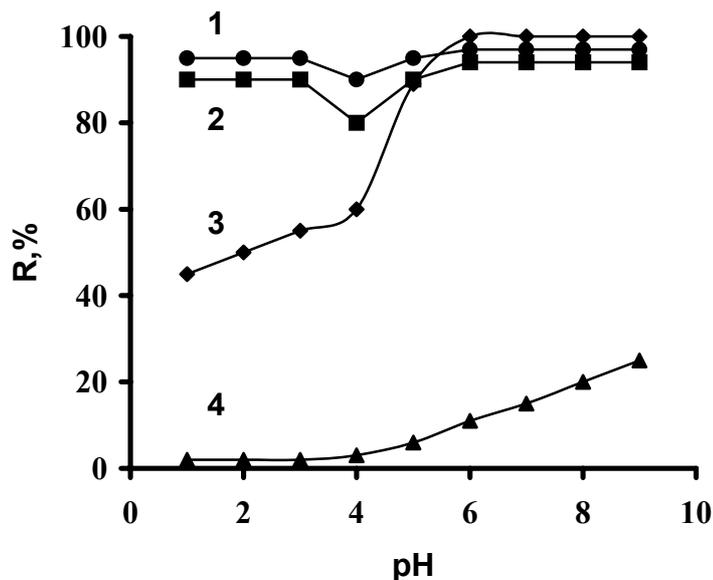


Рис.3. Зависимость степени извлечения комплексов платиновых металлов с Dipy кремнеземом от pH  $[Ru(Dipy)_3]^{2+}$  (1),  $[Os(Dipy)_3]^{2+}$  (2),  $[Ir(Dipy)_2H_2O(Dipy)]^{3+}$  (3) и  $[Rh(Dipy)_2Cl_2]^+$  (4)

Таблица 2

Люминесцентное определение родия 2,2'-дипиридилем в присутствии рутения и осмия ( $C_{Rh} = 10$ мкг,  $V=10$  мл,  $P=0,95$ ,  $n =5$ )

Введено металла мкг	Соотношение Rh : М	Найдено родия ( $\bar{x} \pm t_p S/\sqrt{n}$ ), мкг	
		люминесцентным методом в растворе	после сорбционного отделения комплексов рутения и осмия с 2,2'-дипиридилем
0,5	Рутений(IV) 1:0,05	10±1	
1	1:0,1	12±1	
3	1:0,3	15±1	
5	1:0,5		10±1
10	1:1		11±1
20	1:2		13±1
5	Осмий (IV) 1:0,5	10±1	
10	1:1	11±1	
15	1:1,5	15±1	
50	1:5		10±1
100	1:10		10±1
200	1:20		11±1
500	1:50		15±1

Количественное извлечение комплекса иридия(III) с 2,2'-дипиридилем и сульфокатионитом при pH 2-9 (рис.2) использовано при разработке методики сорбционно-люминесцентного определения иридия.

**Построение градуировочного графика.** В ряд пробирок емкостью 20 мл с притертыми пробками вводят от 0,2 до 15,0 мкг иридия(IV) в виде раствора в 2М HCl, добавляют 3,2 мл 0,1 М 2,2'-дипиридила, 0,8 мл 0,1 М солянокислого гидроксилamina, добавляют NaOH для создания pH 5,2 и воду до общего объема 10 мл. Пробирки закрывают, нагревают на кипящей водяной бане в течение 4 часов, охлаждают под струей холодной воды, вносят 0,1 г сульфокатионита, интенсивно перемешивают в течение 10 мин. Растворы над сорбентом сливают, сорбент переносят в кювету для измерения интенсивности люминесценции твердых образцов, измеряют интенсивность люминесценции и строят градуировочный график в координатах «интенсивность люминесценции - содержание иридия (мкг/0,1 г)».

Предел обнаружения иридия, рассчитанный по 3S-критерию, равен 0,005 мкг/0,1 г, что в 10 раз ниже предела обнаружения, достигаемого в растворах при одинаковой геометрии возбуждения люминесценции и регистрации интенсивности свечения. Прямолинейная зависимость интенсивности люминесценции от кон-

центрации иридия сохраняется до 100 мкг/0,1 г. Предел обнаружения иридия зависит от объема анализируемой пробы и способа сорбции. При объеме 500 мл и сорбции в динамическом режиме (масса сорбента 0,1 г, скорость пропускания 3 мл/мин) предел обнаружения снижается до  $1 \cdot 10^{-5}$  мкг/мл.

Методика сорбционно-люминесцентного определения иридия использована при определении иридия в двух образцах монокристаллического силиката магния (табл. 3).

Таблица 3

Результаты определения иридия в образцах монокристаллического силиката магния (  $n=5$ ,  $P=0,95$ )

Образец	Найдено иридия ( $\bar{x} \pm t_p S / \sqrt{n}$ ), масс. %	
	сорбционно-люминесцентным методом	Атомно-абсорбционным методом
№ 1	0,0062±0,0005	0,0065±0,0002
№ 2	0,0038±0,0006	0,0032±0,0005

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голованова Н.В. Люминесцентные и сорбционно-люминесцентные методы определения рутения и осмия гетероциклическими аминами /Н.В. Голованова, В.К. Рунов, С.К. Садуакасова, В.П. Хвостова //Журн. аналит. химии. -1991. -Т.46. -№12. -С. 2336-2341.
2. Черняев И.И. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы /И.И. Черняев, А.В. Бабаева, В.А. Головня, О.Е. Звягинцев. -М.: Наука, -1964. -С.251.
3. Качин С.В. Люминесцентное определение иридия 2,2'-дипиридиллом /С.В. Качин, В.Н. Лосев, В.К. Рунов //Журн. аналит. химии. -1991. -Т.46. -№2. -С.306-312.
4. Лосев В.Н. Люминесценция комплексов родия(III) с 2,2'-дипиридиллом и ее аналитическое применение / В.Н. Лосев, В.К. Рунов //Изв. ВУЗов. Хим и хим. технология. -1992. -Т.35. -№8. -С.31-33.
5. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина -М.: Химия, -1986. -248 с.

#### SORPTION COMPLEX IRIDIUM(III) AND RHODIUM(III) WITH 2,2'-DIPYRIDYL ON SILICA GELS AND ITS USING IN LUMINESCENCE ANALYSIS

V.N. Losev, E.V. Elzuf'ev, S.V. Kachin

*The sorption of iridium (III) and rhodium (III) complexes with 2,2'-dipyridyl using silica Silochrom S-80 and silica chemically modified by sulfonate group was studied. Using of sorption preconcentration allows to reduce to a tenth iridium limit of detection and allows multiply by 10 – 30 the selectivity of rhodium determination with 2,2'-dipyridyl in the presence of ruthenium and osmium thanks to sorption distinguishing their 2,2'-dipyridyl complexes using silica.*