

УДК 543.42.062:541.49:537.868

## ПОДХОД К РАЗРАБОТКЕ МЕТОДИК СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

С.Ю. Ланская, А.В. Башилов

*(кафедра аналитической химии; e-mail: bashilov@analyt.chem.msu.ru)*

**На примере определения рутения предложен подход к разработке методик определения элементов с использованием органических реагентов, обладающих собственным поглощением в УФ-видимой области, с использованием микроволнового излучения. Исследована устойчивость органических реагентов в микроволновом поле.**

Микроволновое (МВ) излучение успешно используют для интенсификации различных аналитических процессов, в том числе реакций образования комплексов металлов, в частности платиновых, с органическими реагентами в водных растворах [1–4]. Несмотря на то что МВ-пробоподготовка – одно из интенсивно развивающихся направлений современной аналитической химии, в подавляющем большинстве публикаций доминирует сугубо утилитарный подход – МВ-воздействие рассматривают в качестве удобного интенсифицирующего инструмента, что, однако, не всегда верно. Подхода к выбору реакций, для которых МВ-воздействие могло бы быть эффективным, не существует, нет рекомендаций и по оптимизации этой эффективности. Наиболее перспективным представляется МВ-облучение растворов в автоклавах, что связано с одновременным влиянием на комплексообразование двух факторов: повышенных по сравнению с открытыми системами температур и специфического воздействия МВ-поля [1, 5, 6]. Использование такого МВ-облучения может приводить не только к ускорению комплексообразования, но и к ускорению конкурирующих реакций [1, 6] и даже к иницированию реакций, которые в обычных условиях не протекают [5, 6] («избирательная лабилизация» в МВ-поле). Поэтому нельзя утверждать, что использование такого малоизученного интенсифицирующего приема, каким является МВ-облучение, позволит сделать быстрыми все медленные реакции получения комплексов, в частности, обладающих интенсивным оптическим поглощением и пригодных для определения металлов, или способствовать увеличению выхода комплексов. На наш взгляд, можно рационализировать решение таких задач, чему и посвящена настоящая работа.

Многие методики спектрофотометрического определения элементов основаны на образовании комплексов с обладающим собственным поглощением реагентом: например, в классических монографиях по аналитической химии платиновых металлов таких методик большинство [7, 8]. Известно, что в полярных растворителях (вода, водно-спиртовые растворы) под действием МВ-излучения повышается реакционная способность больших молекул, обладающих несколькими центрами перераспределенного заряда [1, 6, 9]. К таковым, несомненно, можно отнести и органические реагенты, используемые для образования комплексов с платиновыми металлами. Следовательно, изучение комплексообразования в условиях МВ-облучения должно включать изучение устойчивости и поведения реагента в этих условиях; ранее эти исследования не проводили. Удобным инструментом контроля в случае использования органических реагентов, обладающих собственным поглощением, является оптическая молекулярная спектроскопия.

В качестве объектов исследования были выбраны органические реагенты для определения рутения: нитрозо-Р-соль (НРС), *n*-нитрозодиэтиланилин, ксиленоловый оранжевый, кристаллический фиолетовый, арсеназо III и 4-(пиридилазо)резорцин (ПАР).

Водные растворы реагентов готовили по точным навескам веществ марки “х.ч.”

Реагенты выбирали по следующим критериям:

1) реагент использовали для определения рутения, но время комплексообразования при обычном нагревании или при комнатной температуре велико (>1 ч) (НРС, ксиленоловый оранжевый, ПАР);

2) реагент использовали для определения других, близких по свойствам (в нашем случае платиновых) металлов (кристаллический фиолетовый, арсеназо III);

3) реагент не использовали для определения рутения, но структура реагента схожа со структурой ранее применяемых реагентов: те же функционально-аналитические группы, полярность и т.д. (*n*-нитрозодиэтиланилин).

МВ-облучение растворов проводили в лабораторной системе "Milestone Ethos TC" (Италия,  $W = 1000$  Вт,  $\nu = 2450$  МГц), в TFM-автоклавах ( $V = 100$  мл,  $p_{\text{макс}} = 100$  атм,  $T_{\text{макс}} = 300^\circ\text{C}$ ) при термостатировании растворов. После облучения растворов (7–40 мин) при разных значениях температуры (98–200°C) их охлаждали до комнатной температуры и измеряли спектры поглощения на сканирующем спектрофотометре "Shimadzu UV-2201" (Япония). В качестве оптимизационной характеристики использовали именно температуру, а не мощность облучения: в МВ-системе "Milestone Ethos TC" можно задать любой температурный профиль реакции.

В литературе отсутствуют сведения о поведении при повышенном давлении (в автоклавах) органических реагентов, используемых для получения комплексов – аналитических форм определяемых элементов. Возможно, что реагенты, устойчивые до температуры кипения растворителя, при более высоких температурах, достигаемых в автоклавах, и при вкладе нетепловой составляющей МВ-излучения будут разрушаться (ранее это наблюдали для антрахиноновой кислоты [6]). Изучение устойчивости реагентов в закрытых системах показало, что все реагенты, за исключением ксиленолового оранжевого, в условиях МВ-облучения в той или иной степени разрушаются. Об этом свидетельствует уменьшение поглощения на характеристических длинах волн в спектрах реагентов с увеличением температуры. После наиболее жесткого облучения (200°C, 7 мин) во всех растворах присутствует не более 35% исходной формы реагентов. По-видимому, следует выбирать более мягкие условия МВ-облучения при комплексообразовании, поскольку деструкция увеличивает расход реагента, а продукты деструкции могут участвовать в конкурентном комплексообразовании с определяемым элементом. При этом концентрация образующихся продуктов может зависеть от множества условий. Наконец, при образовании продуктов, обладающих собственным поглощением в УФ-видимой области, спектры трудно расшифровать.

Найдено, что при МВ-облучении растворов органических реагентов некоторые из них разрушаются с образованием форм, не обладающих поглощением в УФ-видимой области. При этом общий вид спектра не изменяется, уменьшается оптическая плотность раствора во всем диапазоне длин волн, увеличивается поглощение при  $\lambda < 300$  нм продуктов деструкции с малыми молекулярными массами

(ПАР, *n*-нитрозодиэтиланилин, НРС), (рис. 1, кривые 1–3). Молекулы других реагентов перестраиваются с образованием иных окрашенных форм (кристаллический фиолетовый, арсеназо III (рис. 1, кривые 4–6).

Арсеназо III при 200°C, по-видимому, разрушается с образованием нескольких продуктов, обладающих собственным поглощением: вместе с уменьшением оптической плотности на характеристических для него длинах волн (310, 350, 540 нм) возрастает поглощение во всей остальной УФ-видимой области спектра. Все исследуемые реагенты устойчивы в обычных условиях, их деструкция при повышенных давлениях ранее не изучалась, поэтому расшифровать спектры кристаллического фиолетового и арсеназо III после облучения не представляется возможным. Данные об устойчивости органических реагентов приведены в табл. 1.

На устойчивость реагентов в МВ-поле влияет не только температура облучения, но и его продолжительность. В частности, концентрация НРС (в процентах от исходной) в зависимости от условий облучения приведена ниже ( $c_{\text{НРС исходная}} = 10^{-3}$  М, рН 4,5;  $\lambda_{\text{макс}} = 370$  нм):

90°C, 20 мин	160°C, 5 мин	160°C, 10 мин	160°C, 20 мин	200°C, 5 мин	200°C, 10 мин
93	84	77	65	65	19

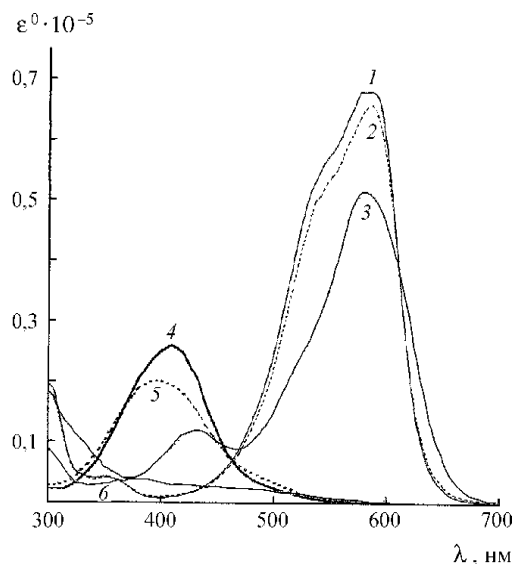


Рис. 1. Спектры поглощения растворов органических реагентов: кристаллический фиолетовый (1–3) ( $c = 5 \cdot 10^{-5}$  М): 1 – сразу после приготовления; 2 – после МВ-облучения (110°C, 20 мин); 3 – после МВ-облучения (160°C, 20 мин); ПАР (4–6) ( $c = 1 \cdot 10^{-4}$  М): 4 – сразу после приготовления; 5 – после МВ-облучения (110°C, 20 мин); 6 – после МВ-облучения (200°C, 7 мин)

Т а б л и ц а 1

## Зависимость устойчивости органических реагентов от условий их облучения в МВ-поле

Реагент	Исходные оптические характеристики, $\epsilon(\lambda_{\text{макс}})$	Концентрация реагента, М	pH	98°C, 20 мин	110°C, 20 мин	150°C, 20 мин	200°C, 10 мин
НРС (водный раствор)	$3,0 \times 10^3(370)$	$1,0 \times 10^{-3}$	4,5	+	+	±	–
Ксиленоловый оранжевый (в этаноле)	$3,0 \times 10^3(435)$	$1,4 \times 10^{-4}$	4,0	+	+	+	и
ПАР (водный раствор)	$2,5 \times 10^4(415)$	$1,6 \times 10^{-4}$	5,3	+	±	–	–
Арсеназо III (водный раствор)	$1,5 \times 10^4(310)$ , $8,4 \times 10^3(390)$ , $1,9 \times 10^4(540)$	$5,0 \times 10^{-5}$	3,2	+	+	+	и
Кристаллический фиолетовый (водный раствор)	$6,8 \times 10^4(585)$	$4,0 \times 10^{-5}$	4,0	+	+	и	и
<i>n</i> -Нитрозодиэтиланилин (водный раствор)	$2,4 \times 10^4(355)$ , $1,8 \times 10^4(445)$	$1,0 \times 10^{-4}$	4,0	+	±	–	–

*Примечание.* “+” реагент разрушается менее чем на 5%; “±” реагент разрушается на 5–70%; “–” реагент разрушается более чем на 70%; “и” – образуются продукты, обладающие собственным поглощением в УФ-видимой области.

Проведенное исследование устойчивости органических реагентов позволило выбрать оптимальные условия для получения комплексов реагентов с рутением. На наш взгляд, неустойчивость органического реагента при определенной температуре, не означает, что данный реагент нельзя использовать для комплексообразования с определяемым элементом в этих условиях. Скорость комплексообразования может оказаться выше, чем скорость разрушения реагента, следует лишь уменьшить время облучения.

Исходный раствор рутения(IV) в 6 М HCl ( $c_{\text{Ru}} = 2,0 \times 10^2$  мкг/мл) для исследования его комплексообразования с органическими реагентами готовили по точной навеске  $\mu$ -оксо-бис-{пентахлорорутената(IV)} калия ( $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]$ ) – наиболее инертного соединения в солянокислых растворах, основных в цикле технологической переработки рутения.

МВ-облучение растворов проводили в таких условиях, когда реагент либо не разрушается, либо разрушается незначительно (<30%). В связи с интенсификацией разрушения реагентов по сравнению с комплексообразованием мы отказались от работы при максимальной температуре (200°C). В выбранных условиях МВ-облучения (160°C, 8 мин) проводили тест-эксперименты: в растворы всех исследованных реагентов добавляли рутений фиксированной концентрации ( $c_{\text{Ru}} = 3,0$  мкг/мл), устанавливали

pH при помощи буфера и подвергали МВ-облучению. Критерием положительного результата считали появление в спектре нового характеристического максимума поглощения, отсутствующего при облучении реагента без рутения.

Состав раствора (концентрация металла, реагента, pH) для проведения тестового эксперимента выбирали для каждого отдельного случая. Если реагент использовали ранее для определения рутения в обычных условиях, то для выбора состава раствора руководствовались данными литературы. В остальных случаях выбирали концентрацию рутения таким образом, чтобы при ожидаемом молярном коэффициенте поглощения получаемого комплекса  $\epsilon = 5 \times 10^3 - 5 \times 10^4$  мы могли бы его спектрофотометрически зафиксировать. Использовали избыток реагента (обычно 5–25-кратный), при помощи буфера фиксировали pH в интервале 4–6.

Как показали исследования, и комплексообразование, и разрушение реагентов ускоряются с увеличением температуры и продолжительности МВ-облучения, но ускоряются по-разному, в зависимости от исследованной системы: в целом, процесс деструкции более зависим от температуры.

Для дальнейшего изучения выбрали те системы, в спектрах которых в тест-экспериментах появлялась новая полоса поглощения (*n*-нитрозодиэтиланилин,

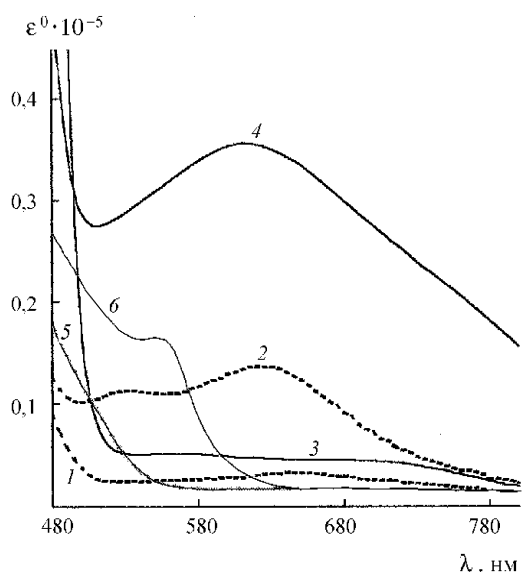


Рис. 2. Спектры поглощения комплексов рутения(IV) с органическими реагентами: 1, 2 – нитрозо-Р-соль (30-кратный избыток реагента): 1 – сразу после приготовления; 2 – после МВ-облучения (150°C, 15 мин); 3, 4 – *n*-нитрозодиэтиланилин (20-кратный избыток реагента): 3 – сразу после приготовления; 4 – после МВ-облучения (98°C, 10 мин); 5, 6 – с ПАР (5-кратный избыток реагента): 5 – сразу после приготовления; 6 – после МВ-облучения (160°C, 8 мин) ( $c_{\text{Ru}} = 3$  мкг/мл, pH 4,5)

НРС, ПАР) (рис. 2). Во всех случаях максимумы поглощения комплексов рутения лежат в области больших длин волн по сравнению с поглощением исходного органического реагента, причем реагенты в этой области практически не поглощают. В спектре кристаллического фиолетового также наблюдали появление полосы поглощения ( $\lambda_{\text{макс}} = 435$  нм),

которая, однако, обусловлена не комплексобразованием, а деструкцией реагента в этих условиях (160°C; рис. 1, кривая б).

На заключительном этапе работы выяснили возможно ли разработать методику количественного определения рутения(IV) с использованием НРС, ПАР и *n*-нитрозодиэтиланилина. Были выбраны оптимальные условия комплексобразования для этих систем (pH, соотношение концентраций рутений/реагент, условия МВ-облучения) (табл. 2). Показана возможность определения рутения(IV) по реакциям с этими реагентами: построены градуировочные графики – системы удовлетворяют закону Бугера–Ламберта–Бера в широком диапазоне концентраций. Интересно, что при обычном нагревании (98°C, без МВ-облучения) комплексобразование рутения(IV) с НРС протекает медленно (3 ч) и конечный выход комплекса при этом не превышает 80%. При МВ-облучении (98°C) такой же выход комплекса достигается за 40 минут, что свидетельствует о нетепловом эффекте МВ-воздействия на данную систему. Тем не менее для увеличения выхода комплекса оптимально МВ-термостатирование растворов при более высоких температурах (150–160°C), которые достижимы в автоклавах. Также отметим, что для комплексобразования можно использовать и условия, при которых органический реагент незначительно разрушается, что реализовано при получении комплекса рутения с ПАР: использование МВ-излучения в качестве интенсифицирующего инструмента позволило не только уменьшить время комплексобразования в десятки раз, но и повысить выход комплекса по сравнению с нагреванием растворов на кипящей водяной бане [10].

Т а б л и ц а 2

Условия комплексобразования рутения(IV) из раствора  $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]$  с органическими реагентами в МВ-поле

Оптимальные условия	НРС	<i>n</i> -Нитрозодиэтиланилин	ПАР
Диапазон pH	4,0–5,0	4,0–4,5	4,5–6,0
$c_{\text{Ru}}:c_{\text{реагента}}$	1:30	1:20	1:5
Условия МВ-облучения	150°C, 15 мин	98°C, 10 мин	160°C, 8 мин*
Диапазон определяемых концентраций Ru(IV), мкг/мл	0,5–5,0	0,6 – 8,0	0,4–4,0
$\epsilon_{\text{к-са}} (\lambda_{\text{макс}}, \text{нм})$	$2,8 \times 10^4$ (625)	$3,6 \times 10^4$ (615)	$1,6 \times 10^4$ (560)

\* В выбранных условиях реагент разрушается на 25%.

Итак, предлагаемый подход к исследованию комплексообразования в условиях МВ-облучения и разработке методик спектрофотометрического определения металлов *должен включать следующие этапы:*

1. Изучение устойчивости выбранного реагента при варьировании условий МВ-облучения (длительность, температура при МВ-термостатировании). 2. Выбор условий МВ-облучения, при которых приемлемо дальнейшее исследование комплексообразования.

Проведение тест-эксперимента: комплексообразование при выбранных фиксированных концентрациях металла, реагента, рН в оптимальных условиях МВ-облучения (согласно первому этапу). Переход к сле-

дующему этапу, при получении нового аналитического сигнала (новой полосы поглощения).

Традиционное изучение комплексообразования металла с реагентом: проверка выполнимости закона Бугера–Ламберта–Бера, определение оптимального соотношения  $c_{\text{мет}}:c_{\text{реаг}}$ , рН, условий МВ-облучения (критерий – минимальное время комплексообразования, максимальный выход комплекса).

Мы полагаем, что такой подход можно использовать для разработки методик спектрофотометрического определения других элементов органическими реагентами с использованием МВ-излучения в качестве интенсифицирующего инструмента.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Башилов А.В., Кузьмин Н.М., Нестеров А.А., Рунов В.К. // ЖНХ. 2000. **45**. С.743.
2. Башилов А.В., Кузьмин Н.М., Рунов В.К. / ЖАХ. 1998. **53**. С.738.
3. Кубракова И.В., Кудинова Т.Ф., Кузьмин Н.М. // Коорд. химия. 1998. **24**. С. 131.
4. Дедков Ю.М., Корсакова Н.В., Радугина О.Г. // ЖАХ. 2000. **55**. С.1256.
5. Perreux L., Loupy A. // Tetrahedron. 2001. **57**. Р. 9199.
6. Башилов А.В. Дис ... канд. хим. наук. М., 2001.
7. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. М., 1972.
8. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. Ч. 2. М., 1969.
9. Башилов А.В., Федорова А.А., Рунов В.К. // ЖАХ. 2000. **55**. С.1250.
10. Богданович Л.И. Дис ... канд. хим. наук. М., 1969.

Поступила в редакцию 01.11.05

## APPROACH TO ELABORATION OF ELEMENTS SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION USING MICROWAVE RADIATION

S.Yu. Lanskaia, A.V. Bashilov

(Division of Analytical Chemistry)

Approach to determination of elements by spectrophotometric procedure using microwave irradiation is suggested by the example of ruthenium determination with organic reagents. Stability of some organic analytical reagents with own absorption in ultraviolet-visible region of spectrum is studied under microwave irradiation of their water solutions. Optimal conditions of ruthenium complexation with these reagents are chosen.