

СОРБЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДИЯ С ПОМОЩЬЮ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АЗОСОЕДИНЕНИЙ

З.М. Арабова¹, Н.В. Корсакова², Ю.М. Дедков³

¹Астраханский государственный университет,
414000, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1

²Институт геохимии и аналитической химии РАН им. В.И. Вернадского
117975, г. Москва, ул. Косыгина, 19

³Московский государственный областной университет
141014, Московская область, г. Мытищи, ул. Веры Волошиной, 24
zarema21g67k@mail.ru

Поступила в редакцию: 8 ноября 2012 г.,
после исправления – 10 декабря 2012 г.

Разработана сорбционно-спектрофотометрическая методика определения родия в медно-никелевом шламе, основанная на перевождении его в карбонилхлорид. Методика заключается в сорбционном концентрировании родия на углеродном наноматериале, десорбции его, экстракционном (с помощью трибутилфосфата) удалении из десорбата платины, палладия и др. сопутствующих элементов и спектрофотометрическом определении родия с помощью реагента ТАДАФ. Диапазон определяемых содержаний родия от 2 до 50 мкг/25 см³ фотометрируемого раствора.

Ключевые слова: родий, лабилизация, буферная ацетатно-спиртовая система, реагенты группы ТАН-ПАН, углеродные наноматериалы (УНМ), спектрофотометрия.

Арабова Зарема Михайловна – аспирант АГУ.

Область научных интересов: спектрофотометрия, платиновые элементы.

Опубликовано 7 печатных работ.

Корсакова Надежда Валентиновна – старший научный сотрудник лаборатории геохимии и аналитической химии благородных металлов, к.х.н.

Область научных интересов: спектрофотометрия, платиновые элементы.

Опубликовано 70 статей.

Дедков Юрий Маркович – засл. деятель науки РФ, д.х.н., профессор, профессор кафедры общей и аналитической химии Московского государственного областного университета.

Область научных интересов – органические реагенты и аналитические реакции с их участием, экологический анализ.

Опубликовано более 410 печатных работ – статей, авторских свидетельств, патентов, книг.

Родий относится к элементам, очень редко встречающимся в доступной исследователям литосфере. Содержание его в земной коре составляет всего лишь $1 \cdot 10^{-7}$ % мас. Несмотря на малое содержание родия в природных объектах, интерес к его способам определения, связанный с широким применением этого металла в промышленности, значителен.

Наиболее характерной является степень окисления родия +3 (III). Однако в этой степени окисления он является весьма инертным. Как следствие, для родия предложено сравнительно мало аналитических реакций. Поэтому, на наш взгляд, разработка новых химических методик

определения родия тесно связана с поиском способов его лабилизации в водных средах.

Известно, что в степенях окисления I и II родий обладает большей активностью. Поэтому одним из возможных приемов лабилизации является переводение его в низшие степени окисления, например, в карбонилхлориды родия(II). Однако разработанные до сих пор соответствующие методики предусматривают весьма жесткие условия выполнения, вследствие чего недостаточно воспроизводимы и получаемые результаты анализа зачастую недостаточно надежны [1-3].

Следует отметить, что способ переводения родия(III) в реакционно-способное состояние во

многим зависит от типа реагента, применяемого в фотометрических реакциях и сорбционных методах.

Карбонилхлорирование родия в мягких условиях протекает неполно, а в жестких при температуре выше 100 °С он частично выпадает в виде металла.

Нами был наиболее подробно изучен процесс активации родия(III) в системе «ацетат-ион – спирт – реагент» [5], а также перспективность использования карбонилхлорида родия(II) для интенсификации процессов его сорбционного концентрирования на углеродных сорбентах.

В качестве спектрофотометрических реагентов мы использовали хорошо зарекомендовавшие себя в реакциях с переходными металлами (в том числе и металлов группы платины (МГП)) тиазолил- и пиридилазосоединения группы ТАН-ПАН [5-7].

Для концентрирования родия использовали углеродный наноматериал (УНМ), ранее в качестве сорбента на родий не исследовавшийся. Для сопоставления с УНМ «Таунит», применяли ранее предлагавшийся для этой цели активный уголь (АУ).

В настоящей работе описана новая сорбционно-спектрофотометрическая методика определения родия с помощью гетероциклических азосоединений.

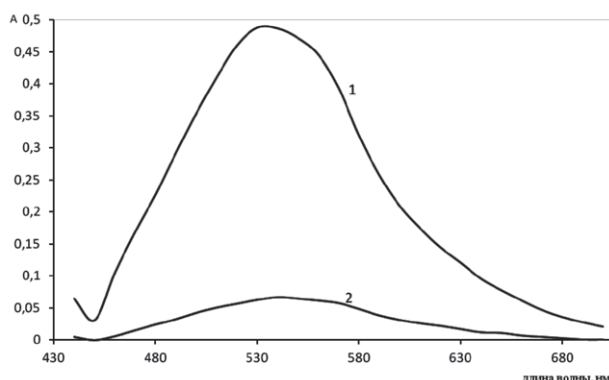


Рис. 1. Влияние спирта в цветной реакции Rh(III): в присутствии спирта – 1; без спирта – 2. Раствор сравнения – вода. $l = 1$ см

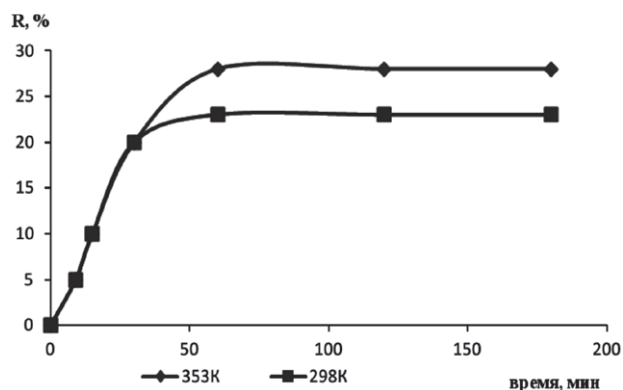


Рис. 2. Изучение кинетики сорбции родия(III) из ацетатно-спиртовых растворов на УНМ

Экспериментальная часть.

Для приготовления буферных ацетатно-спиртовых растворов с $pH = 5.2 \pm 0.4$ в мерную колбу емкостью 250 см³ помещали 112 см³ 1 М раствора ацетата натрия, 25 см³ 1 М раствора уксусной кислоты, 50 см³ соответствующего спирта (этанол, н-пропанол, изо-пропанол, трет-бутанол) и 63 см³ воды. Однако в настоящей работе буферную смесь не подвергали термостатированию в течение двух часов, как было предложено ранее [1-3]

Растворы органических реагентов группы ТАН-ПАН 0.1 % мас. готовили растворением точных навесок в изо-пропанол или этаноле и хранили в склянках из темного стекла. Органические растворители этанол, изо-пропанол, н-пропанол, трет-бутанол, (фирма «Баум-Люкс», квалификация х.ч.) применяли без дополнительной очистки. Аскорбиновую, уксусную и лимонную кислоты (ч.д.а.) также применяли без дополнительной очистки.

Для экстракции металлов применяли трибутилфосфат, гептан (фирма «Баум-Люкс», квалификация х.ч.) без дополнительной очистки.

Для концентрирования МГП (металлы группы платины) использовали сорбенты:
- активированный уголь «Карболен», изготовленный Борисгазовским заводом;
- наноматериал «Таунит» фирмы ООО «НаноТех-Центр» (г. Тамбов), который предварительно очищали от следов металлов [4].

Оптическую плотность растворов измеряли на фотоколориметре КФК-3 в кюветах с толщиной оптического слоя 1 см. Спектры растворов регистрировали с помощью спектрофотометра Shimadzu UV 1240-mini (Япония).

Результаты и их обсуждение.

Схема определения родия предполагает несколько этапов: вскрытие пробы, концентрирование и разделение присутствующих в пробе платиновых металлов и его фотометрическое определение в анализируемом растворе.

Карбонилирование родия проводили с помощью буферной ацетатно-спиртовой смеси [5, 6]. Для подтверждения важной роли спирта в процессе карбонилирования родия было проверено влияние н-пропанола в цветной реакции родия(III) с водорастворимым реагентом ПАР, где становится заметным, что в отсутствие н-пропанола реакция протекает лишь на ≈ 10 % (рис. 1).

УНМ «Таунит» и АУ «Карболен» предварительно очищали кипячением в течение 7 часов с концентрированной азотной кислотой [4]. Найдено, что сорбция родия(III) на подготовленных таким образом УНМ «Таунит» составляет 23-30 % (рис. 2), а концентрирование карбонилхлорида родия на УНМ «Таунит» и АУ «Карболен» протекает на 92-97 % (рис. 3).

Десорбция родия с УНМ «Таунит» (в присутствии тиомочевины) протекает на 84 %, тогда как с АУ «Карболен» – не более 30 % (рис. 4). Поэтому в дальнейшем для разработки методики определения родия использовали УНМ «Таунит».

Было оценено влияние на сорбционный процесс посторонних металлов (характеризовалось факторами селективности ΦC – массовыми отношениями элемент: родий – при условии, что отклонение величины аналитического сигнала от контрольного не более 10 % отн.).

Оказалось, что количественной сорбции МГП не мешает присутствие меди до 50, железа до 20, кобальта, никеля и др. металлов до 100 мг/см³ и более.

Далее исследовали возможность повышения селективности маскированием компонентов, наиболее заметно влияющих на результаты анализа. Изучали маскирующее действие на реакции родия с реагентами группы ТАН-ПАН тиомочевины и лимонной кислоты (табл. 1). В результате в качестве маскирующей был выбран водный раствор, 4%-й по тиомочевине и 2,5%-й по лимонной кислоте.

Ранее нами было показано [5, 6], что реагент ТАДАФ (6-(2-тиазолилазо)-3-диэтиламинофенол) даёт с родием наиболее чувствительные и контрастные реакции по сравнению с другими изученными реагентами группы ТАН-ПАН. Поэтому для разработки методики определения родия мы выбрали именно этот реагент.

Определение родия в шламах

Разложение медно-никелевого шлама проводят по стандартной методике с помощью царской водки с добавлением (для удаления SiO₂) фтороводородной кислоты. После разложения образца его компоненты переводят в хлоридную форму и раствор разбавляют до 100 см³ раствором 6 М HCl. Аликвотную часть полученного раствора (5.0 см³), помещают в стакан ёмкостью 50 см³, нейтрализуют 6 М раствором NaOH до pH = 4-5, добавляют 0.050 г УНМ «Таунит», 10 см³ ацетатно-изо-пропанольной буферной смеси с pH = 5,2 ± 0,4 и доводят до ≈50 см³ водой. Смесь при постоянном перемешивании выдерживают в течение одного часа, осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции, десорбируют родий в статическом режиме, вводя 10 см³ раствора тиомочевины, и разбавляют водой до 50 см³. Смесь фильтруют, к фильтрату добавляют 5 см³ царской водки, упаривают до влажных солей и добавляют 2 см³ концентрированной HCl. К полученному раствору приливают 1 см³ 5%-го раствора йодида калия, 10 см³ 6 М HCl и выдерживают в течение часа. Сопутствующие элементы отделяют 5-кратной экстракцией по 20 см³ каждый раз 15%-м раствором ТБФ в гептане, насыщенным в течение двух суток HCl. Фазы разделяют и водную фазу, содержащую родий, нейтрализуют раствором NaOH до pH = 4-5,

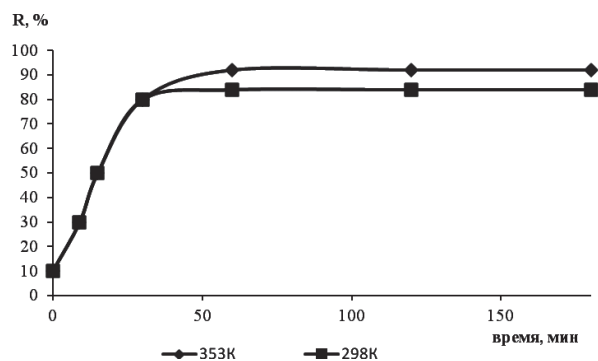


Рис. 3. Изучение кинетики сорбции карбонилхлорида родия(II) из ацетатно-спиртовых растворов на УНМ

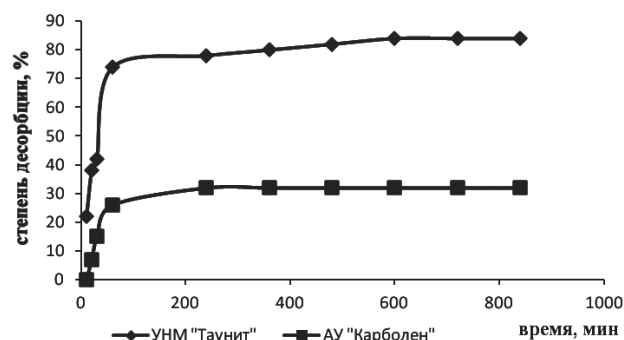


Рис. 4. Степень десорбции родия в зависимости от времени выполнения реакции

добавляют 10 см³ ацетатно - изо-пропанольной буферной смеси с pH = 5.2 ± 0.4 и 5 см³ 5 %-го раствора лимонной кислоты (для маскирования оставшегося железа).

Родий в полученном растворе определяют спектрофотометрически с помощью ТАДАФ при $\lambda = 590$ нм.

Для построения градуировочного графика фотометрической реакции при pH = 5.2 ± 0.4 и $\lambda = 590$ нм строят зависимость интенсивности поглощения растворов комплекса от концентрации родия. Нижняя граница определяемых содержаний при толщине оптического слоя 1 см составляет 0.5 мкг Rh/25 см³ (при условии минимальной величины оптической плотности раствора 0.010) (рис.5).

Компонентный состав раствора стандартного образца, найденный методом ИСП-МС (ИГЕМ РАН), показан в табл. 2.

Правильность результатов, получаемых при работе по данной методике, доказана анализом стандартного образца состава шлама медного

Таблица 1

Допустимые количества маскирующих комплексообразователей (ФС)

Маскирующий агент	Допустимое количество
Тиомочевина (4%-й раствор)	400 мг
Лимонная кислота (5%-й раствор)	250 мг

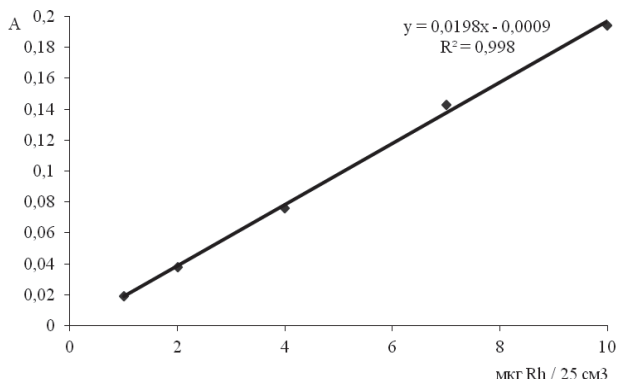


Рис. 5. Градуировочный график определения родия с помощью ТАДАФ. $\lambda = 590$ нм, $l = 1$ см

СОП ШП-М ГМК НН Заполярного филиала ООО ГМК «Норильскникель».

Содержание родия в стандартном образце найдено равным 0.019 ± 0.003 мкг/см³, что хорошо согласуется с паспортными данными.

Таким образом, показано, что оптимальным способом лабилизации родия в изучавшихся аналитических системах является переводение его в карбонилхлорид. Разработаны оптимальные условия этого процесса, установлено, что такая лабилизация существенно улучшает характеристики аналитических реакций родия и что при этом становится возможным сорбционное концентрирование на углеродных сорбентах. Впервые показано, что для количественного извлечения родия в форме карбонилхлорида пригоден УНМ «Таунит».

Предложена сорбционно-спектрофотометрическая методика определения родия в медно-никелевых шламах, применённая для анализа реального объекта. Нижняя граница определяемых содержаний – 0.5 мкг/25 см³, $s_r = 0.003-0.03$. Методика обеспечивает получение удовлетворительных результатов, что подтверждено методом «введено-найденно» при анализе реальных объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ 08-03-00272 и 12-03-01152-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Радугина О.Г. Цветные реакции дибромзамещенных реагентов группы ПАР с *d*-элементами и их использование в анализе природных объектов. Дис. ... канд. хим. наук. Москва 2002. 221 с.
2. О способах активирования родия в цветных реакциях. / Ю.М. Дедков и [др.] // Новые методы выделения и определения благородных элементов: сб. ст. М. ГЕОХИ АН СССР. 1975. С. 58-68.
3. Половняк В.К., Михайлов О.В., Кузнецов А.М. Комплексы 4d-платиновых металлов с фосфор(III)- и мышьяк(III)-органическими лигандами. М.: ЛЕНАНД. 2006. 280 с.
4. Очистка углеродного наноматериала «Таунит» для сорбционного концентрирования ионов металлов / З.М. Арабова и [др.] // Материалы 2-ой научной региональной конференции с международным участием «Химия –2011. Физическая химия: теория, эксперимент, практика (26–27 мая 2011, Коломна). Коломна: Мос. гос. обл. социально-гуманитарный ин-т, 2011. С. 63-64.
5. Активация родия(III) с гетероциклическими азосоединениями с помощью ацетатно-спиртовых сред / З.М. Арабова З.М. и [др.] // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». 2012. № 2. С. 40-43.
6. Лабилизация родия(III) в фотометрических реакциях / З.М. Арабова и [др.] // Вестник Казахского национального университета им. Аль-Фараби. 2010. № 4 (60). С. 20-21.
7. О состоянии реагентов групп ТАН и ПАН в водных средах / З.М. Арабова и [др.] // Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии. Астрахань: Издатдом «Астраханский ун-т», 2012. С. 151-154.

Таблица 2

Компонентный состав раствора стандартного образца состава шлама медного СОП ШП-М ГМК НН, мкг/см³ ($n = 3, P = 0,95$)

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
Pt	0.601 ± 0.005	Cu	33.6 ± 0.3
Pd	2.03 ± 0.03	Co	0.030 ± 0.001
Rh	0.023 ± 0.002	Fe	0.037 ± 0.020
Ir	0.0036 ± 0.0008	S	3.3 ± 0.2
Ru	0.0086 ± 0.0004	Se	8.48 ± 0.17
Au	0.0234 ± 0.0070	Te	1.21 ± 0.06
Ag	5.43 ± 0.05	Pb	0.21 ± 0.02
Ni	13.7 ± 0.2		

ABSOPTION-SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF RHODIUM USING HETEROCYCLIC AZO-COMPOUND

Z.M. Arabova¹, N.V. Valentinovna², Yu.M. Dedkov³

¹*Astrakhan State University
Astrakhan, Shaumyan St., 1*

²*V.I. Vernadsky Institute of geochemistry and analytical chemistry of the Russian Academy
Sciences*

117975, Moscow, Kosygin St., 19

³*Department of General and Analytical Chemistry, Moscow Regional State University
Moscow region, Mytischivera Voloshina Sr., 24, 141014*

A new sorption-spectrophotometric technique has been developed for the determination the rhodium in the copper-nickel sludge, based on the translated it into carbonyl chloride. The method consists in sorptive concentration of rhodium on the carbon nanomaterials, desorption of his, extraction (using tributyl phosphate) removal from desorbata platinum, palladium and other accompanying elements and spectrophotometric determination of rhodium with a reagent TADAF. Concentration range of rhodium 2 - 50 mkg/25 cm³.

Keywords: rhodium, labilization, buffer acetate-alcohol system, the reagents of TAN-PAN, carbon nanomaterials (CNM), spectrophotometry.