

П.В. Ридчук, О.С. Тимошук

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ РОДІЮ(III) У ПРИСУТНОСТІ АЛІЗАРИНОВОГО ЖОВТОГО ЖЖ

Львівський національний університет ім. Івана Франка

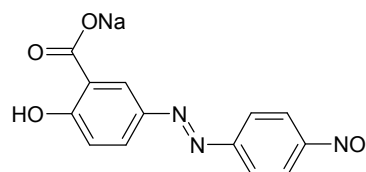
Розроблено методики вольтамперометричного визначення родію(III) з використанням алізаринового жовтого ЖЖ. Встановлено оптимальні умови визначення родію: рН 4,0 (ацетатний буферний розчин, $m=0,32$ М), співвідношення Rh(III) : барвник рівне 1:10; та рН 8,5 (аміачний буферний розчин, $m=0,32$ М) за цього ж співвідношення. Інтервал визначуваних концентрацій Rh(III) $1,5 \cdot 10^{-6}$ – $1,0 \cdot 10^{-5}$ М (ацетатний буфер) та $1,0 \cdot 10^{-7}$ – $4,0 \cdot 10^{-6}$ М (аміачний буфер).

Вступ

З розвитком науки і техніки протягом останнього десятиліття суттєво зросла потреба в застосуванні платиноїдів і родію зокрема. Родій широко використовується в гомогенному та гетерогенному редокс-каталізі, точному приладобудуванні та радіотехніці, тонкому органічному синтезі. У зв'язку з цим важливим залишається завдання надійного контролю вмісту цього елемента в різноманітних складних об'єктах. Серед сучасних методів визначення родію основна частка припадає на різновиди атомно-абсорбційного та емісійного аналізу, конкуренцію яким складають спектрофотометрія та вольтамперометрія. Порівнюючи вказані методи, варто зазначити, що атомна спектроскопія поступається іншим методам високою вартістю аналізу, а більшість спектрофотометричних методик визначення родію володіють невисокою селективністю щодо платиноїдів. Натомість сучасні вольтамперометричні методики визначення родію не поступаються за своєю чутливістю атомно-абсорбційним і є доволі селективними [1–5], а в окремих випадках дозволяють проводити одночасне визначення кількох платиноїдів [4,5].

Азобарвники — чи не найбільший клас органічних реагентів, які знайшли широке застосування в методах аналізу і в аналітичній хімії платинових металів зокрема [6,7]. Згідно з літературними даними [8–12], за останні роки широке застосування в якості аналітичних реагентів для вольтамперометричного визначення іонів металів знайшли азоіндикатори протолітометрії. Аналіз літературних даних показав, що методики вольтамперометричного визначення родію, які базуються на одержанні аналітичного сигналу від комплексної сполуки поступаються за селективністю і, часто, за чутливістю методикам визначення родію за каталітичними струмами виділення водню (КСВ) [6,7]. Тому для досліджень та розробки методики вольтамперометричного визначення родію(III) нами запропоновано азореагент алізариновий жовтий ЖЖ (саліциловий жовтий), який не має типової структури комплексоутворювача і, зважаючи на поширеність в хімічних лабораторіях і доступність в продажу, може бути легко застосований для визначення родію(III). Алізариновий жовтий ЖЖ (далі ЖЖ) є натрієвою сіллю 3'-нітро-4-гідроксиазобензол-3-карбонової кислоти:

амперометричного визначення родію(III) нами запропоновано азореагент алізариновий жовтий ЖЖ (саліциловий жовтий), який не має типової структури комплексоутворювача і, зважаючи на поширеність в хімічних лабораторіях і доступність в продажу, може бути легко застосований для визначення родію(III). Алізариновий жовтий ЖЖ (далі ЖЖ) є натрієвою сіллю 3'-нітро-4-гідроксиазобензол-3-карбонової кислоти:



Тому, на нашу думку, дослідження електрохімічних властивостей алізаринового жовтого ЖЖ має перспективи для розробки методики вольтамперометричного визначення родію.

Апаратура та реагенти

Для приготування всіх водних розчинів використовували дистиллят. Вихідний стандартний розчин Rh(III) ($[RhCl_6]^{3-}$) готували спіканням точної наважки металічного родію з окиснювальною сумішшю $NaNO_3 + NaOH$ "ч.д.а." з подальшим розчиненням отриманого плаву в 3 М HCl "ч.д.а." [13]. Форму існування Rh(III) в одержаному розчині встановлювали порівнянням спектрів поглинання одержаного розчину родію(III) зі спектрами, описаними в літературі [14–16]. У зв'язку з можливими втратами родію при спіканні з окиснювальною сумішшю його розчини додатково стандартизувалися за методикою Сирокомського та Прошенкової [17]. Робочі розчини Rh(III) готували розведенням точної аліквоти стандартного розчину дистильованою водою та підкислюючи їх хлоридною кислотою до її загальної концентрації 1 моль/л.

Розчини алізаринового жовтого ЖЖ готували розчиненням точної наважки цього азобарвника кваліфікації "ч.д.а." у 80% етанолі. Всі реактиви, що використовувались в роботі, мали кваліфікацію "ч.д.а."

Кислотність середовища контролювали рН-метром рН-150 М (РУП "Гомельський завод измерительных приборов", Білорусь) за допомогою комбінованого скляного електрода. Вольтамперометричні дослідження проводили в триелектродній комірі (індикаторний електрод «ртутний крапаючий», електрод порівняння — насичений каломелевий, допоміжний електрод — платиновий) на осцилографічному полярографі ЦЛА-03 та комп'ютеризованій полярографічній установці з лінійною розгорткою потенціалу.

Експериментальні результати та їх обговорення

Дослідження вольтамперометричної поведінки алізаринового жовтого ЖЖ показали, що при полярографуванні водних розчинів цього азобарвника відбувається його електрохімічне перетворення, якому відповідають три піки: два катодні та анодний. Два піки відновлення знаходяться близько один біля одного, з чого можна припустити двостадійний механізм відновлення електроактивної групи азореагенту. На основі літературних даних [18], нами зроблено припущення, що в умовах полярографування спостережувані піки відповідає оборотне за першою стадією відновлення азогрупи алізаринового жовтого ЖЖ. На рис. 1 надані полярограми алізаринового жовтого ЖЖ в середовищі ацетатного та аміачного буферних розчинів.

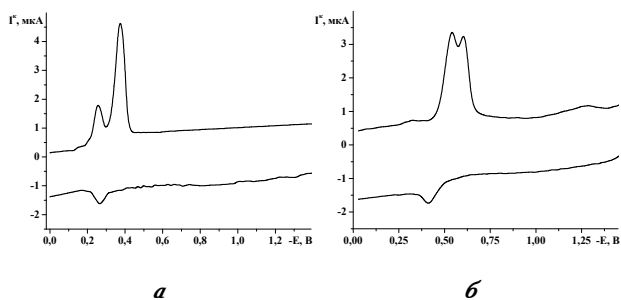


Рис. 1. Вольтамперограми алізаринового жовтого ЖЖ:

а — ацетатний буферний розчин, рН=5,0,

$C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 0,32 \text{ M}$; б — аміачний буферний розчин, рН=8,5, $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,32 \text{ M}$; $C_{\text{ЖЖ}} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $v = 0,5 \text{ V/c}$

Досліджено вплив кислотності середовища на вольтамперні характеристики катодних піків алізаринового жовтого ЖЖ. Встановлено, що зі зменшенням кислотності середовища потенціал першого піка лінійно зсувається в область від'ємних потенціалів зі значенням кутового коефіцієнта 62 мВ/рН, що вказує на участь іонів гідрогену в процесі відновлення (рис. 2). Як видно з рис. 2, максимальний катодний струм спостерігається на всій ділянці рН, створеній аміачним буферним роз-

чином (рН 6,0–10,0).

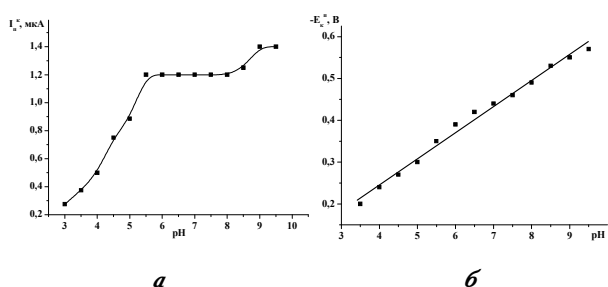


Рис. 2. Вольтамперні характеристики першого катодного піка алізаринового жовтого ЖЖ: а — струм піка;

б — потенціал піка, рівняння графіка:

$$-E_n^k = -0,003 + 0,062 \text{ рН}; C_{\text{ЖЖ}} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ M};$$

$$m = 0,32 \text{ M}; v = 0,5 \text{ V/c}$$

Вольтамперні характеристики другого піка відновлення алізаринового жовтого ЖЖ є дещо схожі з характеристиками першого катодного піка (кутовий коефіцієнт залежності потенціалу піка від рН дорівнює 65 мВ/рН), за винятком того, що максимальний струм відновлення для другого піка спостерігається в середовищі ацетатного буферного розчину в діапазоні рН 4,5–5,5 (рис. 3). Розраховані значення b_{p_2} (за висхідною віткою вольтамперограми [19]) для обох піків знаходяться в межах 1,52–2,10. Враховуючи практично необоротність відновлення для першого катодного піка (значно менше за 1 співвідношення величин анодного та катодного піків; $\alpha = 0,76–0,89$) та необоротність другого катодного піка (відсутність анодного піка) можна припустити, що в обох стадіях катодного процесу беруть участь два електрони.

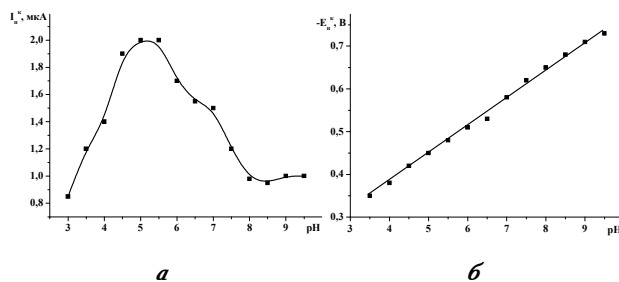


Рис. 3. Вольтамперні характеристики другого катодного піка алізаринового жовтого ЖЖ: а — струм піка;

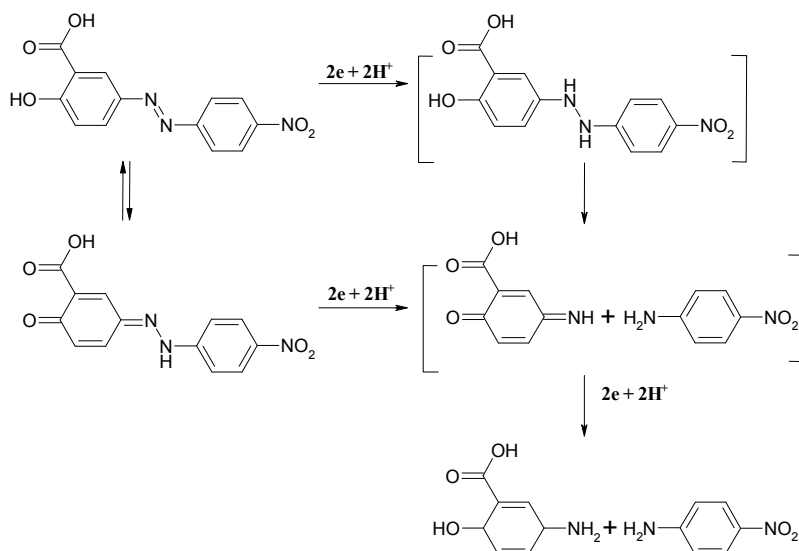
б — потенціал піка, рівняння графіка:

$$-E_n^k = 0,123 + 0,065 \text{ рН}; C_{\text{ЖЖ}} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ M};$$

$$m = 0,32 \text{ M}; v = 0,5 \text{ V/c}$$

Виходячи з отриманих даних, можна припустити, що два катодні піки та анодний пік відповідають процесу електрохімічного перетворення азогрупи досліджуваного реагенту. Таким чином, підсумовуючи отримані експериментальні дані, можна запропонувати наступну гіпотетичну схему відновлення алізаринового жовтого ЖЖ, якому відповідають два катодні піки схема.

Оскільки для алізаринового жовтого ЖЖ інтервал переходу забарвлення барвника знаходиться в межах рН 10–12 ($pK_a \sim 11$), то в умовах виз-



Схема

начення родію(III) (рН 4,0 та 8,5) барвник знаходиться в молекулярній формі, а опираючись на літературні дані [20,21,22] можна припустити, що для барвника з такою структурою та константою кислотності в умовах полярографування в наданій гіпотетичній схемі азо-гідрозонної таутомерії переважатиме азо-таутомер.

Нами встановлено, що у присутності іонів Rh(III) на полярограмах алізаринового жовтого ЖЖ спостерігається зростання катодних піків азогрупи в середовищі ацетатного буферного розчину (рис. 4,а). В середовищі аміачного буферного розчину спостерігається додатковий третій пік відновлення, що катодно зміщений відносно двох перших (рис. 4,б). Ймовірно, новий пік виникає за рахунок каталітичних струмів виділення водню на родієві, попередньо відновленому з аміачних комплексів.

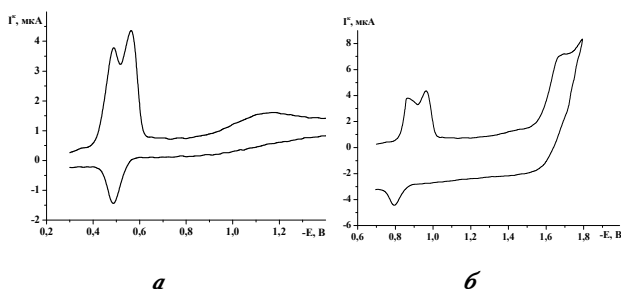


Рис. 4. Вольтамперограми алізаринового жовтого ЖЖ у присутності іонів родію(III): а – ацетатний буферний розчин, рН=5,0, ; б – аміачний буферний розчин, рН=8,5, ; $C_{\text{ЖЖ}}=4,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $v=0,5 \text{ V/c}$, $C_{\text{Rh(III)}}=1,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

Залежність вольтамперних характеристик першого піка відновлення алізаринового жовтого ЖЖ у присутності іонів Rh(III) від кислотності середовища наведено на рис. 5. Кутовий коефіцієнт залежності величини потенціалу першого піка від кислотності середовища, що складає 104 мВ/рН (рис. 5,б), також вказує на участь іонів гідрогену

в електрохімічному перетворенні. Можна припустити, що у присутності родію приєднання іонів гідрогену відбувається з меншими енергетичними затратами та швидше, через що кутовий коефіцієнт залежності потенціалу піка від кислотності середовища є більшим, ніж в аналогічній залежності для самого азобарвника. У результаті здійснених досліджень нами виявлений ефект зростання першого піка азобарвника за присутності в розчині іонів родію(III). Як видно з рис. 5,а, максимальне зростання першого катодного піка барвника спостерігається при рН 4,0 в середовищі ацетатного буферного розчину.

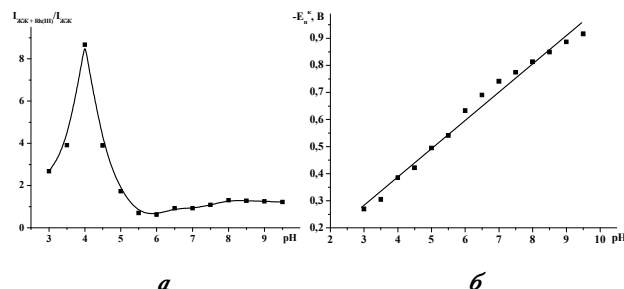


Рис. 5. Залежність вольтамперних характеристик першого піка відновлення алізаринового жовтого ЖЖ в присутності іонів Rh(III) від кислотності середовища:

а – співвідношення струмів піків; б – потенціал піка, рівняння графіка: $-E_n^к = -0,0297 + 0,1044 \text{ рН}$; $C_{\text{Rh(III)}}=4,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $C_{\text{ЖЖ}}=4,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $m=0,32 \text{ M}$; $v=0,5 \text{ V/c}$

Вольтамперні характеристики другого катодного піка алізаринового жовтого ЖЖ у присутності іонів родію(III) (рис. 6) змінились аналогічно, як і для першого: зріс кутовий коефіцієнт залежності потенціалу піка від рН середовища (до 102 мВ/рН). Для другого піка в присутності іонів родію(III) спостерігається, як і для першого піка, підсилення струму відновлення азогрупи (рис. 6,а), максимальне значення якого спостерігається при

$\rho\text{H } 4,0$ в середовищі ацетатного буферного розчину.

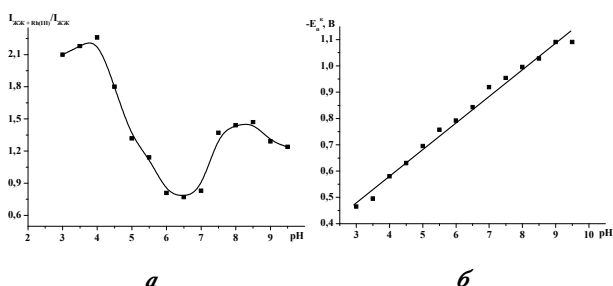


Рис. 6. Залежність вольтамперних характеристик другого піка відновлення алізаринового жовтого ЖЖ в присутності іонів Rh(III) від кислотності середовища:

а — співвідношення струмів піків; б — потенціал піка, рівняння графіка: $-E_n^к = 0,1752 + 0,1015 \rho\text{H}$; $C_{\text{Rh(III)}} = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $C_{\text{ЖЖ}} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $m = 0,32 \text{ M}$; $\nu = 0,5 \text{ V/c}$

Нами досліджена можливість вольтамперометричного визначення родію за зростанням першого та другого піків відновлення азогрупи алізаринового жовтого ЖЖ. Проте дослідження концентраційного впливу іонів родію(III) на стадію відновлення алізаринового жовтого ЖЖ, що відповідає другому катодному піку, показали неможливість використання даного піка для аналітичних цілей. Оскільки різні кількості родію(III) спричиняли однакове підвищення висоти піка азобарвника, то застосування даного ефекту в кількісному полярографічному аналізі є неможливе.

Крім того, нами встановлено, що в присутності алізаринового жовтого ЖЖ відбувається зростання третього катодного піка в середовищі аміачного буферного розчину (рис. 7). Виявлений ефект також був використаний нами в якості аналітичного сигналу.

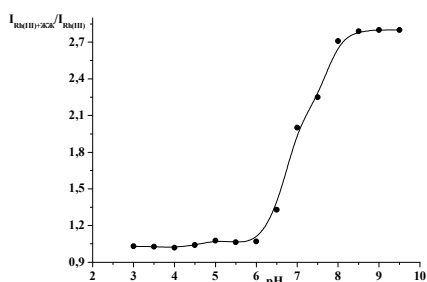


Рис. 7. Залежність катодного струму відновлення алізаринового жовтого ЖЖ в присутності іонів Rh(III) від кислотності середовища для третього піка;

$C_{\text{Rh(III)}} = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $C_{\text{ЖЖ}} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $m = 0,32 \text{ M}$; $\nu = 0,5 \text{ V/c}$

Отже, для дослідження нами вибрано такі оптимальні умови: $\rho\text{H } 4,0$ для визначення родію за першим піком та $\rho\text{H } 8,5$ — за третім, оскільки різниця в значеннях катодних струмів за таких умов є максимальною та найлегше забезпечується відтворюваність результатів експерименту. Вста-

новлено, що збільшення величини першого та третього піків є пропорційне концентрації іонів Rh(III) у розчині (рис. 8).

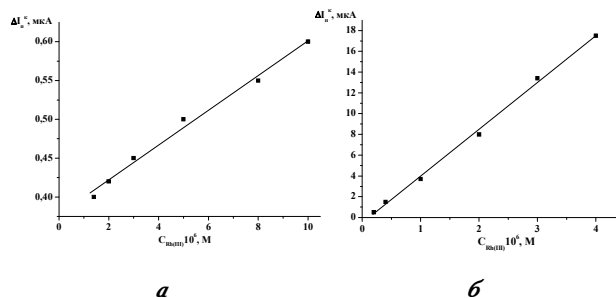


Рис. 8. Залежність величини зростання катодних піків від концентрації іонів родію(III): а — перший пік; б — третій пік; $C_{\text{ЖЖ}} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $m = 0,32 \text{ M}$; $\nu = 0,5 \text{ V/c}$; $\rho\text{H} = 4,0$ (а); $\rho\text{H} = 8,5$ (б)

На підставі одержаних результатів нами показана можливість вольтамперометричного визначення іонів Rh(III) за першим та третім піками. В таблиці наведені метрологічні характеристики розроблених методик.

Метрологічні характеристики вольтамперометричного визначення родію(III) з використанням алізаринового жовтого ЖЖ

Методика вольтамперометричного визначення родію(III) за допомогою алізаринового жовтого ЖЖ

За першим катодним піком

В мірний стакан об'ємом 50 мл вносять аліквоту досліджуваного розчину, що містить

4,0 — 26 мкг родію, 1,0 мл робочого розчину алізаринового жовтого ЖЖ ($C_{\text{ЖЖ}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), 2,0 мл фоновому електроліту (4 M CH_3COONa), додають дистильовану воду до загального об'єму 15–20 мл та підводять ρH розчину до 4,0 за допомогою 6 M CH_3COOH . Після цього розчин переносять в мірну колбу і доводять дистильованою водою до мітки. Повторно контролюють ρH розчину, щоб відхилення в значенні становило не більше 0,01. Для видалення кисню розчин барботують впродовж 10 хв очищеним аргонном. Полярографують досліджуваний розчин в діапазоні потенціалів 0–(-2,0) В. Швидкість розгортки потенціалу дорівнює 0,5 В/с.

За третім катодним піком

В мірний стакан об'ємом 50 мл вносять аліквоту досліджуваного розчину, що містить

0,6 — 10 мкг родію, 1,0 мл робочого розчину алізаринового жовтого ЖЖ ($C_{\text{ЖЖ}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), 2,0 мл фоновому електроліту (4 M NH_4Cl), додають дистильовану воду до загального об'єму 15–20 мл та підводять ρH розчину до 8,5 за допомогою 6 M NH_4OH . Після цього розчин переносять в мірну колбу і доводять дистильованою водою до мітки. Повторно контролюють ρH розчину, щоб відхилення в значенні становило не більше 0,1. Для видалення кисню розчин барботують впро-

довж 10 хв очищеним аргонном. Поляррографують досліджуваній розчин в діапазоні потенціалів 0—(-2,0) В. Швидкість розгортки потенціалу дорівнює 0,5 В/с.

Таким чином, нами розроблені методики вольтамперометричного визначення родію за допомогою алізаринового жовтого ЖЖ, які характеризуються високою експресністю та широкими інтервалами визначуванних вмістів. За своєю чутливістю методики не поступаються відомим методикам вольтамперометричного визначення родію, зокрема, за каталітичними струмами виділення водню. Особливістю розроблених методик є можливість визначення родію(III) в слабкокислому та слабколужному середовищах, на відміну від переважаючої більшості методик, які потребують більш жорстких умов. Перспективність розроблених нами методик полягає в можливості виконання аналізу в різних середовищах, що дозволяє зменшити матричні ефекти об'єктів шляхом зміни умов експерименту. Вольтамперометричному визначенню Rh(III) за першим катодним піком не заважають наступні іони при таких кратних молярних співвідношеннях C(Me): C(Rh): 200 (Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II), Ba(II)), 100 (Au(III), Cd(II)), 50 (Fe(III), Pb(II), Al(III)), 10 (Ir(IV), Pd(II), Ag(I)), 5 (Ru(IV), Pt(II)); за третім катодним піком: 200 (Cd(II), Ba(II)), 100 (Ni(II), Mn(II)), 50 (Au(III), Ag(I), Co(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II), Al(III)), 10 (Pt(II), Pd(II)), 5 (Ru(IV), Ir(IV)).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Jayakumar M., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G. Electrochemical behavior of rhodium(III) in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid // *Electrochim. Acta.* — 2008. — Vol.53. — P.2794-2801.
- Electrochemical evaluation of rhodium dimer-DNA interactions / de E.S. Gil, S.H.P. Serrano, E.I. Ferreira, L.T. Kubota // *J. Pharm. and Biomed. Analysis.* — 2002. — Vol.29. — P.579-584.
- Monticelli D., Ciceri E., Dossi C. Optimization and validation of an automated voltammetric stripping technique for ultratrace metal analysis // *Analyt. Chim. Acta.* — 2007. — № 594. — P.192-198.
- Езерская Н.А. Вольтамперометрическое определение платиновых металлов // *Журн. аналит. химии.* — 1991. — Т.46. — № 4. — С.675-682.
- Dalvi A.A., Satpati A.K., Palrecha M.M. Simultaneous determination of Pt and Rh by catalytic adsorptive stripping voltammetry, using hexamethylene tetramine (НМТА) as complexing agent // *Talanta.* — 2008. — Vol.75. — P.1382-1387.
- Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. Ана-

литическая химия металлов платиновой группы. — М.: Едиториал УРСС, 2003. — 592 с.

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

8. Дубенська Л.О., Левицька Г.Д. Поляррографічне вивчення процесу відновлення деяких азобарвників та їх застосування для визначення металів // *Вопр. хімії хім. технології.* — 1999. — № 1. — С.113-115.

9. Dubenska L., Levytska H., Poperechna N. Polarographic investigation of reduction process of some azodyes and their complexes with rare earths // *Talanta.* — 2001. — Vol.54. — № 2. — P.221-231.

10. Тимошук О.С. Вольтамперометрія сполук рутенію в присутності металів платинової групи: Дис...канд. хім. наук: 02.00.02. — Львів, 2002. — 170 с.

11. Левицкая Г.Д., Тимошук С.В., Грицай В.М. Осциллографическая поляррография комплексов палладия(II) с тропеолином 0 // *Журн. аналит. химии.* — 2003. — Т.58. — №11. — С.1188-1191.

12. Guo Y.-J., Pan J.-H., Jing W.-J. Determination of Orange II and the supramolecular system of Orange II with cyclodextrins by polarography // *Dyes and Pigments.* — 2004. — Vol.63. — № 1. — P.65-70.

13. Федоров И.А. Родий. — М.: Наука, 1966. — 276 с.

14. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. — М.: Атомиздат, 1974. — 192 с.

15. Forrester J.S., Ayres G.H. Rhodium(III) in Aqueous Solutions // *J. Phys. Chem.* — 1959. — Vol.63. — P.1979-1981.

16. Алексеенко С.С., Гуменюк А.П., Муштакова С.П. Изучение состояния родия(III) в растворе хлороводородной кислоты методом капиллярного электрофореза // *Журн. аналит. химии.* — 2002. — Т.57. — № 3. — С.262-267.

17. Сырокомский В.С., Прошенкова Н.Н. Объемный метод определения родия // *Журн. аналит. химии.* — 1947. — Т.2. — № 5. — С.247-252.

18. Бейзера М., Лунда Х. Органическая электрохимия: В двух кн. — Кн.1: Пер. с англ. / Ред. Петросяна В.А., Феоктистова Л.Г. — М.: Химия, 1988 — 469 с.

19. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. — М.: Высш. шк., 1983. — 192 с.

20. Чернова Р.К. Изучение электронного строения и таутомерных превращений некоторых рН-индикаторов // *Журн. орган. химии.* — 1973. — Т.44. — № 12. — С.2753-2758.

21. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. — Л.: Химия, 1974. — Т.3. — 464 с.

22. Берштейн И.Я. Таутомерия в ряду ароматических азосоединений // *Успехи химии.* — 1972. — Т.41. — № 2. — С.177-202.

Надійшла до редакції 30.07.2010