



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **101952** (13) **U**
(51) МПК (2015.01)
G01N 31/16 (2006.01)
G01N 27/00
C01G 55/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

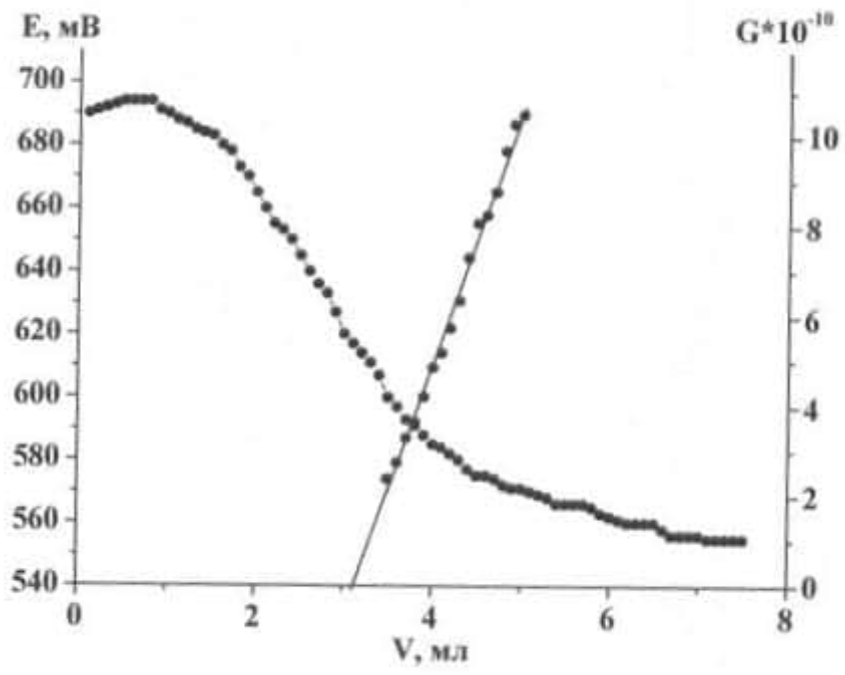
<p>(21) Номер заявки: u 2015 03219</p> <p>(22) Дата подання заявки: 06.04.2015</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 12.10.2015</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 12.10.2015, Бюл.№ 19</p>	<p>(72) Винахідник(и): Ридчук Петро Васильович (UA), Тимошук Олександр Сергійович (UA), Харчук Роман Віталійович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА, вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000 (UA)</p>
--	---

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ РОДІЮ В РОЗЧИНАХ МАЛИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ

(57) Реферат:

Спосіб визначення родію в розчинах малих концентрацій, за яким всі іонні сполуки родію (III) обробляють концентрованою сульфатною кислотою і нагрівають до появи парів ангідриду сульфатної кислоти, охолоджують і окиснюють родій (III) до родію (V) натрій бісмутатом, титрують родій (V) стандартизованим розчином солі Мора. При цьому, з додаванням титранту з кроком 0,2 мл, одночасно вимірюють е.р.с. між платиновим індикаторним електродом і аргентумхлоридним електродом порівняння, будують криву потенціометричного титрування з використанням функції Грана, за рівнянням прямолінійної ділянки якої знаходять об'єм розчину солі Мора, що відповідає точці еквівалентності і розраховують концентрацію родію.

UA 101952 U



Корисна модель належить до галузі аналітичної хімії платинових металів і може бути використана при визначенні родію у робочих розчинах з низьким його вмістом та реальних об'єктах: сплавах, відходах виробництва.

5 Відомий спосіб титриметричного визначення родію з тіоналідом [Аналитическая химия платиновых металлов /С.И. Гинзбург, Н.А Езерская, И.В. Прокофьева и др. - М.: Наука, 1972. - С. 222], за яким осаджують родій стандартним розчином тіоналіду у вигляді сполуки $Rh(C_{10}H_{11}OS)_3$ у середовищі сульфатної кислоти. Надлишок розчину тіоналіду окиснюють стандартним розчином йоду, надлишок якого відтитровують розчином тіосульфату натрію.

10 Проте цей спосіб не є досить чутливим (чутливість 0,25-10 мг), а приготування трьох стандартних розчинів значно ускладнює визначення.

Відомий спосіб екстракційного титрування родію натрій піперидин-дитіокарбаматом [Аналитическая химия платиновых металлов /С.И. Гинзбург, Н.А Езерская, И.В. Прокофьева и др. - М.: Наука, 1972. - С. 223], який ґрунтується на утворенні різнометального комплексу родію з хлоридом стануму(II) і піперидиндитіокарбаматом, який екстрагують дихлоретаном.

15 Титрування проводять до знебарвлення водного шару. Недоліком способу насамперед є необхідність використання дорогого стандартного розчину родію для встановлення концентрації титранту, а також застосування токсичного органічного розчинника та складність виконання експерименту.

20 Відомий спосіб комплексонометричного титрування міліграмових кількостей родію з потенціометричним детектуванням точки еквівалентності [Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей. - М.: Едиториал УРСС, 2003. - С. 227], який ґрунтується на комплексонометричному титруванні родію по залишку етилендіамінтетраацетату, який відтитровують стандартним розчином Fe(III) чи Zn(II).

25 Проте цей спосіб є неселективним щодо іонів інших металів.

Найближчим за технічною суттю - прототипом є спосіб титриметричного визначення родію [Сырокомский В.С., Прошенкова Н.Н. Объемный метод определения родия //Журн. аналит. химии. - 1947. - Т. 2, № 5. - С. 247-252], за яким родій переводять у сульфатні комплекси обробкою концентрованою сульфатною кислотою при нагріванні, окиснюють родій натрій бісмутатом, титрують стандартизованим розчином солі Мора з індикатором фенілантраніловою кислотою.

Проте цей спосіб є тривалий в часі та не досить чутливий (1-12 мг).

35 В основу корисної моделі поставлено задачу удосконалити спосіб титриметричного визначення родію шляхом потенціометричного детектування точки еквівалентності з використанням функції Грана, що дасть змогу підвищити чутливість визначення, надійність та відтворюваність результатів титрування і знизить вартість аналізу внаслідок зменшення витрат дорогих розчинів родію на етапі встановлення їх концентрації, необхідних при будь-якому фізико-хімічному визначенні цього металу.

40 Поставлена задача вирішується тим, що у способі визначення родію в розчинах малих концентрацій, за яким усі іонні сполуки родію (III) обробляють концентрованою сульфатною кислотою і нагрівають до появи парів ангідриду сульфатної кислоти, охолоджують і окиснюють родій (III) до родію (V) натрій бісмутатом, до отриманого розчину порційно додають по 0,2 мл розчин солі Мора, одночасно вимірюють е.р.с. між платиновим індикаторним електродом і аргентумхлоридним електродом порівняння, будують криву потенціометричного титрування з використанням функції Грана, за рівнянням прямолінійної ділянки якої знаходять об'єм розчину солі Мора, що відповідає точці еквівалентності і розраховують концентрацію родію.

45 Одним із способів визначення кінцевої точки потенціометричного титрування в аналітичній хімії є спосіб Грана, за яким залежність зміни потенціалу від об'єму доданого титранта зводять до лінійного вигляду [Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. - М.: Мир, 2003. - С. 249]. Похибка визначення у лінеаризованих варіантах встановлення кінцевої точки титрування є значно меншою порівняно із класичними графічними способами. Застосування способу Грана дозволяє більш надійно визначати точку еквівалентності порівняно з іншими способами її визначення. Це пов'язано як з лінеаризацією функції Грана при розрахунку даних, так і з усуненням впливу людського фактора на обробку кривих.

55 Родій широко використовують в різноманітних галузях промисловості: каталізі органічного та неорганічного синтезу, ювелірному виробництві, точному приладобудуванні та радіоелектроніці, автомобілебудуванні. Таке широке промислове застосування родію спричинило збільшення його ринкової вартості і, відповідно, вартості аналізу родійвмісних матеріалів.

Автори вперше використали спосіб потенціометричного детектування точки еквівалентності, застосувавши функцію Грана для титрування родію (V) сіллю Мора, суть якого полягає у визначенні точки еквівалентності з графічної залежності функції Грана від об'єму доданого титранта після таких послідовних операцій: перетворення родію в сульфатні комплекси дією на аліквоту розчину концентрованою сульфатною кислотою з наступним нагріванням розчину на піщаній бані до утворення парів SO_3 , охолодження розчину до кімнатної температури, перенесення в мірну колбу та підведення до позначки дистилятом, потенціометричне титрування аліквоти приготованого розчину стандартизованим розчином солі Мора, побудова графічної залежності функції Грана від об'єму доданого титранта та визначення точки еквівалентності.

Використання запропонованих операцій дасть змогу покращити чутливість і правильність способу визначення родію та здешевити процес встановлення концентрації його робочих розчинів.

Спосіб можна проілюструвати наступними прикладами.

Спосіб визначення родію в розчинах малих концентрацій: до аліквотної частини 10,0 мл хлоридного розчину родію (III) додають 30 мл концентрованої H_2SO_4 і нагрівають на піщаній бані до утворення білих парів ангідриду сульфатної кислоти та зміни забарвлення розчину з червоно-рожевого на блідо-жовте. Розчин охолоджують до кімнатної температури, переносять у колбу місткістю 100,0 мл і доводять до мітки дистильованою водою. Для титриметричного визначення родію в хімічну склянку відбирають аліквоту 10,0 мл приготованого розчину, додають 20 мл 10 % H_2SO_4 і 0,5 г натрій бісмутату. Хімічну склянку накривають годинниковим склом і залишають на 2,5 години в темному місці. Після чого залишок натрій бісмутату відфільтровують та промивають двічі по 10 мл 10 % H_2SO_4 . Фільтрат титрують 5×10^{-4} н розчином солі Мора з кроком 0,2 мл, одночасно вимірюючи е.р.с. між платиновим індикаторним електродом і аргентумхлоридним електродом порівняння. Концентрацію розчину солі Мора встановлюють за стандартним розчином калій дихромату перед кожним визначенням родію. За результатами титрування будують графічну залежність $G=f(V)$, за способом найменших квадратів розраховують рівняння прямої для прямолінійної ділянки функції Грана, визначають точку еквівалентності екстраполяцією прямої на вісь абсцис при значенні функції Грана, рівній нулю, що зображено на кресленні.

Креслення. Крива потенціометричного титрування розчину родію (V) сіллю Мора із застосуванням способу Грана для знаходження точки еквівалентності при $C_{\text{Rh(III) вих.}} = 6,6 \times 10^{-4}$ М; $V_{\text{Rh(III) алікв.}} = 0,50$ мл; $C_{\text{Fe(II)}} = 2,10 \times 10^{-4}$ М; $V(\text{H}_2\text{SO}_4)_{(1:4)} = 10$ мл; $V_{\text{екв.}} = 3,14$ мл. Розрахований вміст: 34 мкг.

Розраховані значення функції Грана, яким відповідає прямолінійна ділянка на кресленні наведені у таблиці 1.

Таблиця 1

Розрахунок точки еквівалентності з використанням функції Грана. Розраховане рівняння прямої:
 $G = -1,79103 \times 10^{-9} + 5,70393 \times 10^{-10} V$

V, мл	E, мВ	$G \times 10^{10}$	V, мл	E, мВ	$G \times 10^{10}$
3,5	600	2,36906	4,3	580	6,35272
3,6	597	2,73942	4,4	577	7,30788
3,7	593	3,29120	4,5	575	8,08072
3,8	591	3,65455	4,6	575	8,26029
3,9	588	4,21660	4,7	574	8,77575
4	585	4,86190	4,8	572	9,69005
4,1	584	5,18178	4,9	571	0,10286
4,2	582	5,73908	5	571	0,10496

Правильність титриметричного визначення родію перевіряли на модельних розчинах способом "введено-знайдено", результати проведеного дослідження представлено в таблиці 2.

Таблиця 2

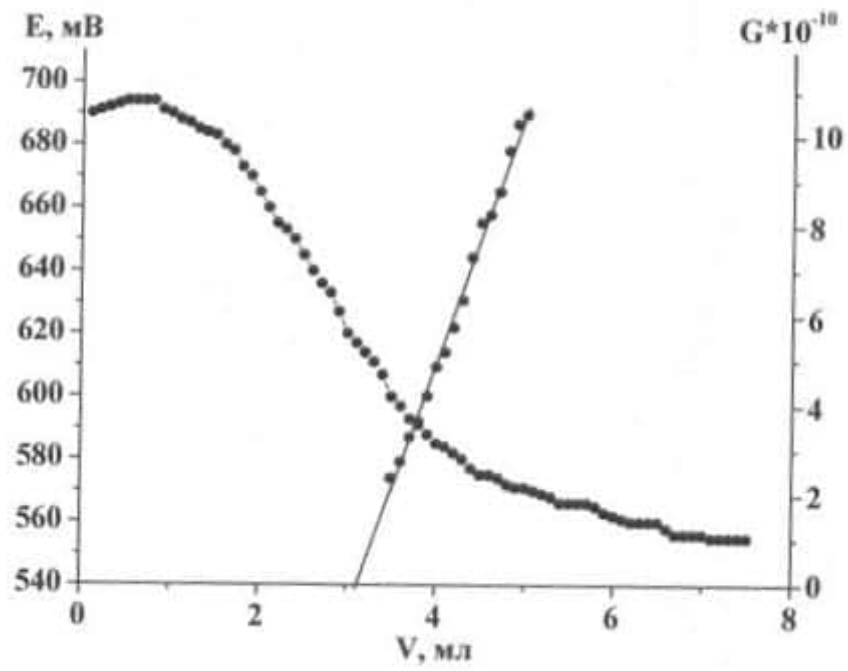
Результати дослідження відтворюваності способу визначення родію на модельних розчинах

$m_{Rh(III)}$ введено, мкг	$m_{Rh(III)}$ знайдено, мкг	$\bar{m}_{Rh(III)}$, мкг	S	St_{σ}/\sqrt{n}	δ , %
339,0	339,0	339,0	0,71	1,76	0,30
	336,0				
	342,0				
169,0	168,0	168,6	0,58	1,45	0,28
	169,0				
	169,0				
69,0	69,0	69,2	0,29	0,72	0,29
	69,0				
	69,5				
34,0	34,3	34,0	0,30	0,74	0,88
	34,0				
	33,7				

Запропонований спосіб визначення родію характеризується високою відтворюваністю та правильністю результатів при межі визначення $6,6 \times 10^{-6}$ М (34 мкг), підтверджує одержання передбачуваного технічного результату.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 10 Спосіб визначення родію в розчинах малих концентрацій, за яким всі іонні сполуки родію (III) обробляють концентрованою сульфатною кислотою і нагрівають до появи парів ангідриду сульфатної кислоти, охолоджують і окиснюють родій (III) до родію (V) натрій бісмутатом, титрують родій (V) стандартизованим розчином солі Мора, який **відрізняється** тим, що з додаванням титранту з кроком 0,2 мл, одночасно вимірюють е.р.с. між платиновим індикаторним електродом і аргентумхлоридним електродом порівняння, будують криву потенціометричного титрування з використанням функції Грана, за рівнянням прямолінійної ділянки якої знаходять об'єм розчину солі Мора, що відповідає точці еквівалентності і розраховують концентрацію родію.
- 15



Комп'ютерна верстка М. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601