



УДК 542.61

Экстракция комплекса родия(III) с 4-(2-пиридилазо)резорцином в расслаивающихся водных системах с последующим спектрофотометрическим определением

Симонова Т.Н., Гаращенко Н.Н.

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», Донецк

Поступила в редакцию 26.06.2019 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/789>

Предложена двухфазная водная система полиэтиленгликоль(ПЭГ), изопропанол – вода – сульфат аммония - 4-(2-пиридилазо)резорцин(ПАР) для извлечения и спектрофотометрического определения родия(III). Установлено влияние pH, концентрации ПАР, природы водорастворимого экстрагента на полноту извлечения и спектрофотометрические характеристики реакции взаимодействия родия(III) с ПАР в концентрированных сульфатных растворах. Методами сдвига равновесий и молекулярной абсорбционной, спектрофотометрии установлено, что в состав экстрагируемого соединения входит $[\text{RhR}_2]^-$, где R – двухзарядный анион ПАР. Предложена альтернативная методика экстракционно-фотометрического определения родия(III) с ПАР на основе ПЭГ и водорастворимых спиртов. Относительное стандартное отклонение не превышает 0.06.

Ключевые слова: экстракция, комплекс родия(III) с ПАР, двухфазные водные системы, спектрофотометрия.

Extraction complexes rhodium(III) with PAR in aqueous segregable systems with following spectrophotometric determination

Simonova T.N., Garashhenko N.N.

Donetsk National University, Donetsk

A two-phase aqueous system of polyethylene glycol (PEG), isopropanol- water - ammonium sulfate - 4- (2-pyridylazo) resorcinol (PAR) for extraction and spectrophotometric determination of rhodium(III). Rhodium(III) complex with PAR is extracted by ethanol, isopropanol, PEG-2000, PEG-115 with 96-99% completeness. The interphase rhodium(III) complex with PAR was investigated by atomic absorption method and spectrophotometric method with SnCl_2 . Was proposed the influence of pH, PAR concentration, nature of water-soluble extractant on the extraction completeness and spectrophotometric characteristics of rhodium(III) reaction with PAR in concentrated sulfate solutions was established. The composition of the extracted compound was established by the methods of equilibrium shift and molecular absorption spectrophotometry. By the method of equilibrium shift and molecular absorption spectrophotometry and it was found that the extracted compound includes $[\text{RhR}_2]^-$, where R is a two-charge anion of PAR. In organic phase absorption spectrums the increase of light absorption is observed compared with water phase ($\lambda=520$ nm) as well as 20 nm maximum shift in long wave region which is connected with absolute concentration, complex solvation by solvent molecules. Using rhodium(III) extraction optimal conditions and pH=7 the extraction of platinum, ruthenium(IV), palladium is 6; 16 and 98%, accordingly. An alternative rhodium(III) extraction-photometric determination with PAR on the basis of PEG and water-soluble alcohols is proposed. The linear

dependence is observed in the range of 0.2 – 2.0 rhodium microgrammes per ml. The relative standard deviation does not exceed 0.06.

Keywords: extraction, Rhodium(III) complexes with PAR, two-phase aqueous systems, spectrophotometry.

Введение

Экстракция комплексов металлов с ПАР используется для экстракционно-фотометрического определения аналитов [1]. В качестве экстрагентов применяют метилизобутилкетон, алкиламины, четвертичные аммониевые основания, дифенлгуанидин в хлороформе и др. [2-5]. Снижения опасности экстрагентов и повышения экономичности можно достигнуть с использованием двухфазных водных систем (ДВС), удовлетворяющих требованиям «зеленой экстракции» [6]. В работе [7] показано, что экстракция комплексов железа, кобальта с ПАР в системе ПЭГ-2000 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ не зависит от заряда и гидратации. Установлено, что в ДВС ПЭГ-2000/ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ коэффициент распределения комплексов железа, кобальта, никеля увеличивается на несколько порядков при повышении рН в отличие от цезия, кадмия, европия, которые незначительно экстрагируются в этих условиях [8]. Нами исследована экстракция хрома(III), ванадия(V), палладия(II) с ПАР водорастворимыми спиртами, ПЭГ и разработаны гибридные методики экстракционно-фотометрического определения аналитов [9-12]. В продолжение этих исследований изучено экстракционное поведение другого представителя платиновых металлов – родия(III) с ПАР в ДВС, обусловленное распространением аналита в природных и промышленных объектах, отходах [13].

Целью данной работы является изучение закономерностей межфазного распределения комплекса родия(III) с ПАР в расслаивающихся водных системах.

Эксперимент

Использовали этанол; изопропанол (ИПС), хч; ПЭГ-1500 (AppliChem); ПЭГ-115 (Реахим); сульфат аммония, хч. Исходный раствор родия (III) (1 мг/см^3) готовили растворением навески K_3RhCl_6 и RhCl_3 в 1М растворе HCl . Раствор ПАР фирмы «Reanal» с содержанием основного вещества >99% готовили растворением навески реагента в дистиллированной воде.

Спектрофотометрические измерения проводили на фотоколориметре КФК-3, спектрофотометре СФ-2000, атомно-абсорбционные – на спектрофотометре Сатурн-3. Кислотность растворов контролировали иономером И-160 МИ.

Содержание родия(III) в равновесных фазах системы определяли спектрофотометрическим методом с SnCl_2 и атомно-абсорбционным методом. Эксперимент проводили комнатной температуре. Родий(III) с ПАР образует интенсивно окрашенные комплексы, но вследствие высокой кинетической инертности его ацидосоединений, например $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, обычно присутствующих в анализируемых пробах, требуется длительное нагревание растворов для полного развития их окраски [14]. Введение ацетат-, карбонат-ионов, водорастворимых спиртов этанола, изопропанола повышает скорость образования, чувствительность и экспрессность определения [15]. Для получения комплекса родия (III) с ПАР в термостойкий стакан помещали раствор, содержащий родий (III), раствор ПАР при соотношении $[\text{Rh}^{3+}]/[\text{ПАР}]=1:10$, устанавливали рН = 4, добавляли дистиллированной воды до 10 см^3 , прибавляли ацетатный буферный раствор с рН=5.5 и нагревали на кипящей водяной бане 40 мин. Дополнительными опытами было установлено, что введение в систему гидрокарбонат-ионов позволило сократить время образования комплекса до 10 мин.

Для выбора условий экстракции в делительную воронку вводили раствор комплекса родия(III) с ПАР, содержащий 50 мкг, необходимое количество высаливателя $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, для расслаивания фаз. Кислотность водной фазы создавали растворами H_2SO_4 и NaOH . Водную фазу разбавляли дистиллированной водой до 15 см^3 , добавляли 5 см^3 экстрагента (этанол, ИПС, ПЭГ-115, ПЭГ-2000). Установлено, что экстракционное равновесие достигается в течении 2 мин.

Выбор высаливателя для извлечения родия(III) осуществляли в соответствии с рядом устойчивости комплексов платиновых металлов с неорганическими лигандами: $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- < \text{CN}^-$. В качестве высаливателя был выбран насыщенный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, т.к. родий(III) образует наименее устойчивый комплекс с SO_4^{2-} -ионами.

Расслаивание фаз происходит при концентрации сульфата аммония 2.6-3.2 моль/дм³. Верхняя концентрационная граница обусловлена растворимостью соли в воде, нижняя – отсутствием разделения фаз. Соотношение водной и органической фаз 3:1 является оптимальным для извлечения родия(III), при котором объем выделенной органической фазы соответствует объему введенного экстрагента.

Обсуждение результатов

Комплекс родия(III) с ПАР извлекается водорастворимыми экстрагентами в присутствии высаливателя $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на 96-99% (табл. 1). Предварительными исследованиями установлено, что степень извлечения комплекса родия(III) с ПАР для ПЭГ и ИПС, зависит от pH и находится в интервале 5-7, который обусловлен кислотно-основными свойствами реагента и гидролизом соединений родия(III).

Таблица 1. Экстракция комплекса родия (III) в ДВС ($C(\text{Rh}^{3+})=3.2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, pH=7)

Экстрагент	R, %
Этанол	96
ИПС	99
ПЭГ-115	98
ПЭГ-2000	98

В зависимости от pH в органическую фазу извлекаются комплексы родия, имеющие различную окраску (рис. 1). С повышением pH светопоглощение экстрактов родия(III) на основе ИПС увеличивается и происходит сдвиг максимума светопоглощения в коротковолновую область, что связано с образованием в водной фазе образованием комплексов различного состава при изменении pH растворов [14, 15].

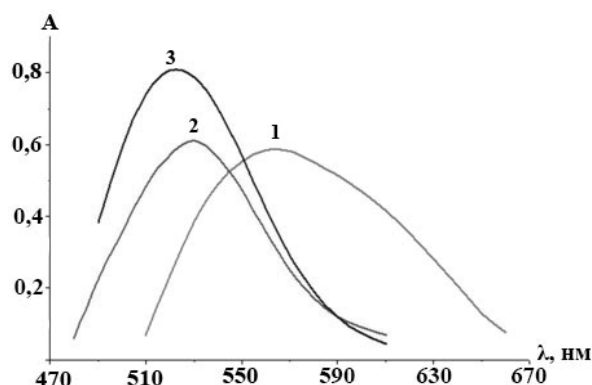


Рис. 1 Спектры поглощения экстрактов комплексов родия(III) с ПАР:
1 – pH 3; 2 – pH 5; 3 – pH 7

Спектрофотометрические характеристики экстрактов комплексов родия(III) с ПАР в ИПС при различных значениях рН представлены в табл. 2. Дальнейшие исследования проводили при рН 7, при котором наблюдается наибольшее светопоглощение экстракта родия(III).

Таблица 2. Спектрофотометрические характеристики экстрактов комплексов родия(III) с ПАР в изопропиловом спирте в зависимости от рН раствора

рН	A, оптическая плотность	λ_{\max} , нм	$\bar{\epsilon}$
3.0	0.583	560	$1.50 \cdot 10^4$
5.0	0.611	530	$1.57 \cdot 10^4$
7.0	0.807	520	$2.08 \cdot 10^4$

Родий(III) наиболее полно извлекается в интервале концентраций ПАР ($5-20$) $\cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Аналогичная зависимость наблюдается и для ПЭГ.

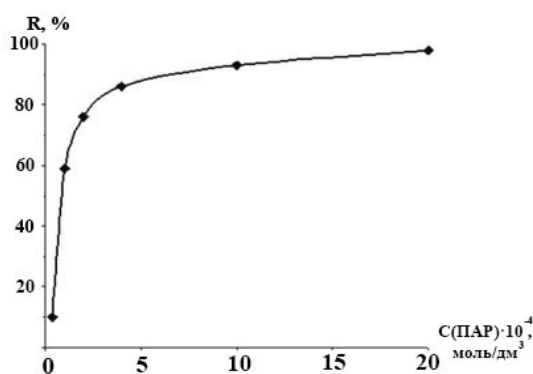


Рис. 2. Зависимость степени извлечения родия(III) ИПС от концентрации ПАР

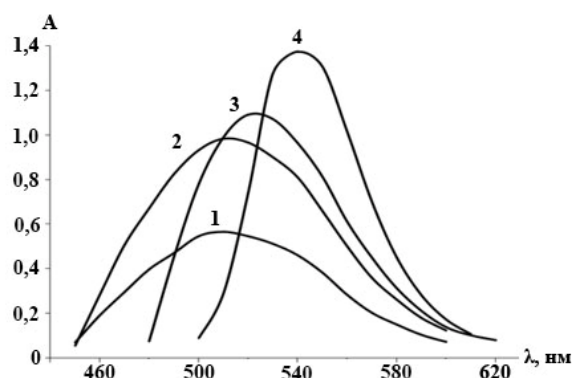


Рис. 3. Спектры поглощения комплексов родия(III) с ПАР при различных соотношениях $[Rh^{3+}]:[ПАР]$ (органическая фаза при экстракции ИПС: 1 – 1:1. 2 – 1:2. 3 – 1:5. 4 – 1:10)

Следует отметить, что в спектрах поглощения комплекса родия(III) с ПАР в ИПС при увеличении соотношения $[Rh^{3+}]:[ПАР]$ наблюдается сдвиг максимума в длинноволновую область и повышение чувствительности фотометрической реакции (рис. 3).

Состав комплекса изучали методами сдвига равновесий, спектрофотометрии в оптимальных условиях при рН = 7. Результаты исследований зависимости степени извлечения родия(III) от концентрации ПАР использовали для определения состава комплекса методом сдвига равновесий. Тангенс угла наклона билогарифмической зависимости коэффициента распределения родия(III) от концентрации ПАР равен двум:

$$\lg D = 1.9 \cdot \lg C + 9.5 \text{ (ИПС);}$$

$$\lg D = 1.8 \cdot \lg C + 9.3 \text{ (ПЭГ).}$$

В экстрагируемое соединение входит комплекс $[RhR_2]^-$, где R-двухзарядный анион ПАР. Для подтверждения состава исследуемого соединения проведены спектрофотометрические исследования (рис. 4). В спектрах поглощения комплексов родия(III) с ПАР наблюдается максимум поглощения при $\lambda=540$ нм.

По сравнению с водной фазой ($\lambda = 520$ нм) наблюдается увеличение светопоглощения и сдвиг максимума в длинноволновую область, что может быть обуслов-

лено абсолютным концентрированием, сольватацией комплекса молекулами растворителя повышенным структурированием воды и действием ПЭГ как неионогенного ПАВ.

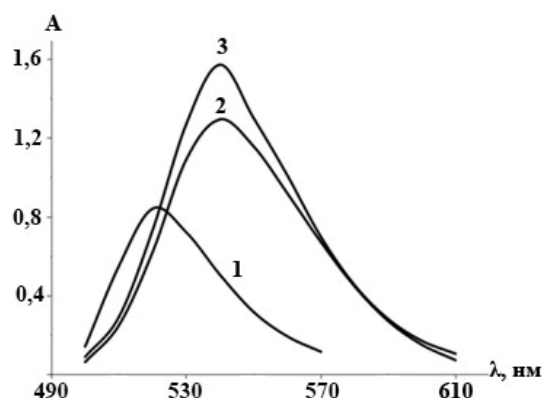
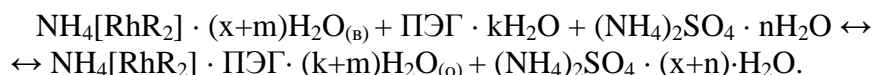


Рис. 4 Спектры поглощения комплексов родия(III) с ПАВ (1 – водная фаза, 2 – ПЭГ-115, 3 – ИПС)

С учетом состава комплекса родия(III) с ПАВ механизм можно представить уравнением:



Аналогично представляется состав экстрагируемого соединения и для ИПС. При постоянной ионной силе, концентрации ионов водорода, ИПС, ПЭГ и переменной концентрации ПАВ с учетом состава экстрагируемого соединения рассчитали константу экстракции по уравнению: $\lg \bar{K}_{\text{ex}} = \lg D - 2\lg[\text{ПАВ}]$. Константы экстракции комплекса родия(III) с ПАВ для исследованных водорастворимых экстрагентов близки друг к другу:

$$\lg \bar{K}_{\text{ex}} = 10.2 \pm 0.1 \text{ для ИПС}$$

$$\lg \bar{K}_{\text{ex}} = 10.5 \pm 0.1 \text{ для ПЭГ.}$$

В этих условиях осуществлена экстракция комплексов платиновых металлов с ПАВ ИПС (табл. 3). При pH=7 наиболее полно экстрагируется палладий(II).

Таблица 3. Экстракция комплексов платиновых металлов с ПАВ изопропиловым спиртом, pH=7

Me ⁿ⁺	R, %
Pd(II)	98
Pt(IV)	6
Ru(IV)	16
Rh(III)	99

В спектрах поглощения экстракта Pd(II) наблюдается максимум поглощения при длине волны 530 нм, платины – 540 нм, рутения – 520 нм. Полученные результаты явились основой разработки методики экстракционно-фотометрического определения родия (III) с ПАВ в растворе. Прямолинейная зависимость наблюдается в интервале концентраций 5-40 мкг родия(III). Содержание родия(III) определяли по градуировочному графику, проведенному через все стадии анализа. Правильность разработанной методики определения родия(III) оценена методом “введено-найденно” на модельных растворах, содержащих платину и др.

Таблица 4. Правильность экстракционно-фотометрического определения родия(III) в растворе (n=6. P=0.95).

Введено	Найдено, $\bar{C} \pm \delta$	S_r
	мкг/см ³	
1.0	0.98±0.04	0.042
5.0	5.04±0.06	0.051
10.0	10.07±0.09	0.060

Методика определения отличается хорошей воспроизводимостью ($S_r=0.04-0.06$), применением малоопасных, доступных экстрагентов.

Заключение

Предложена экстракционная система ПЭГ(ИПС) – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ для извлечения комплекса родия(III) с ПАР и спектрофотометрического определения его в экстракте. Изучены оптимальные условия экстракции комплекса родия(III) с ПАР с применением ПЭГ и ИПС. Методом молекулярной абсорбционной спектрофотометрии установлено влияние pH, соотношение ион металла/лиганд на спектрофотометрические характеристики реакции взаимодействия аналита с ПАР. По сравнению с водной фазой увеличивается чувствительность определения родия(III). Разработана методика экстракционно-фотометрического определения родия(III), методика отличается простотой, экологической безопасностью, экономичностью. Относительное стандартное отклонение не превышает 0.06.

Список литературы

1. Иванов В. М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М. Наука. 1982. 230 с.
2. Mizuno Kingo, Uwano Atsuko. Miyatani Giroku // *Jap. Analyst.* 1976. Vol. 25. No 2. pp. 113-117.
3. Мамулия С.Г., Пятницкий И.В., Коломиец Л.Л., Григалашвили К.И. // *Журнал аналитической химии.* 1980. Т. 25. С. 1306-1309.
4. Yamashita R., Yotsuyanagi T., Aomura K. // *Jap. Analyst.* 1971. Vol. 20. pp. 981-982.
5. Anoop Kumar Chhakkar, Kakkar L.R. // *Fresenius J Anal Chem.* 1991. Vol. 340. pp. 19-21
6. Armenta S., Garrigues S., Guardia M. // *Trends Anal. Chem.* 2015. Vol. 71. No 9. pp. 2-8.
7. Нифантьева Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. // *Журнал аналитической химии.* 1988. Т. 43. № 1. С. 37-45.
8. Ann E. Visser, Scott T. Griffin, Deborah H. Harman, Robin D. Rogers // *Journal of Chromatography B.* 2000. Vol. 743. pp. 107-114.
9. Симонова Т.Н., Дубровина В.А., Морозова И.А. // *Вопросы химии и хим. технологии.* 2009. № 5. С. 81-85.
10. Симонова Т.Н., Дубровина В.А., Цвигун О.Н. // *Вопросы химии и хим. технологии.* 2010. № 6. С. 83-86.
11. Симонова Т.Н., Дубровина В.А., Склярова Ю.А. // *Укр. хим. журнал.* 2011. Т.77. № 12. С. 84-87.
12. Simonova T.N., Dubrovina V.A., Vishnikin A.B. // *J. Serb. Chem. Soc.* 2016. Vol. 81. No 6. pp. 645-659. DOI: 10.2298/JSC150630016S
13. Симонова Т.Н., Дубровина В.А., Гарщенко Н.Н. // *III Международный симпозиум по сорбции и экстракции; Школа молодых ученых «Сорбция и экстракция: проблемы и перспективы»:* материалы. Владивосток. ДВГТУ. 2010. С. 287-288.
14. Бусев А.И., Гресль В.Г., Иванов В.М. // *Журнал аналитической химии.* 1968. Т. 34. № 4. С. 388-390.
15. Пилипенко А.Т., Дьяченко Н.А., Фалендыш Н.Ф. // *Химия и технология воды.* 1994. Т. 16. № 4. С. 396-403.

References

- Ivanov V.M., Geterociklicheskie azotsoedinenija, M., Nauka, 1982. p. 230.
- Mizuno Kingo, Uwano Atsuko., Miyatani Giroku, *Jap. Analyst.*, 1976, Vol. 25, No 2, pp. 113-117.
- Mamulija S.G., Pjatnickij I.V., Kolomic L.L., Grigalashvilli K.I., *Zhurnal Analiticheskoy khimii*, 1980, Vol. 25, pp. 1306-1309.
- Yamashita R. Yotsuyanagi T., Aomura K., *Jap. Analyst.*, 1971, Vol. 20, pp. 981-982.
- Anoop Kumar Chhakkar. Kakkar L.R., *Fresenius J Anal Chem.*, 1991, Vol. 340, pp. 19-21.
- Armenta S.. Garrigues S.. Guardia M., *Trends Anal. Chem.*, 2015, Vol.71, No 9, pp. 2-8.
- Nifant'eva T.I., Shkinev V.M., Spivakov B.Ja., Zolotov Ju.A., *Zhurnal Analiticheskoy khimii*, 1988, Vol. 43, No 1, pp. 37-45.
- Ann E. Visser, Scott T. Griffin, Deborah H. Harman, Robin D. Rogers, *Journal of Chromatography*, 2000, Vol. 743. pp. 107-114.
- Simonova T.N., Dubrovina V.A., Morozova I.A., *Voprosy khimii i khm. Tehnologii*, 2009, No 5, pp. 81-85.
- Simonova T.N., Dubrovina V.A., Cvigun O.N., *Voprosy khimii i khm. Tehnologii*, 2010, No 6, pp. 83-86.
- Simonova T.N., Dubrovina V.A., Skljarova Ju.A., *Ukr. khim. zhurnal.*, 2011, Vol.77., No 12, pp. 84-87.
- Simonova T.N., Dubrovina V.A., Vishnikin A.B., *J. Serb. Chem. Soc.*, 2016, Vol. 81, No 6, pp.645-659. DOI: 10.2298/JSC150630016S
- Simonova T.N., Dubrovina V.A., Garashhenko N.N., III Mezhdunarodnyj simpozium po sorbcii i jekstraccii; Shkola molodyh uchenyh "Sorbcija i jekstraccija: problemy i perspektivy": materialy. Vladivostok, DVG TU, 2010, pp. 287-288.
- Busev A.I., Gresl' V.G., Ivanov V.M., *Zhurnal Analiticheskoy khimii*, 1968, Vol. 34, No 4, pp. 388-390.
- Pilipenko A.T., D'jachenko N.A., Falendysh N.F., *Khimija i tehnologija vody*, 1994, Vol. 16, No 4, pp. 396-403.

Симонова Тамара Николаевна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии, Донецкий национальный университет, Донецк

Гарашенко Николай Николаевич – магистрант кафедры аналитической химии, Донецкий национальный университет, Донецк

Simonova Tamara N. – Ph.D. (chemistry), associate professor, analytical chemistry department, Donetsk National University, Donetsk, e-mail: simonova@yandex.ru

Garashhenko Nikolaj N. – Master, analytical chemistry department, Donetsk National University, Donetsk