

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ТЕСТ-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ РУТЕНИЯ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО ПЕРИОДАТОМ КАЛИЯ

Е.Г. Хомутова, заведующий кафедрой, Н.А. Мальцева, студент,

* С.А. Загородникова, инженер-метролог

кафедра Стандартизации и сертификации МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*ОАО «НПК «Суперметалл»

e-mail: bright_star06_07@mail.ru

Предложен тест-метод определения рутения, основанный на проведении каталитической индикаторной реакции окисления метилового оранжевого периодатом калия при pH 1 на бумажном носителе. Выбран оптимальный вариант проведения реакции. Определение возможно в широком диапазоне концентраций рутения: 0.010 до 0.55 мкг/мл. Предел обнаружения составляет 0.0035 мкг/мл, относительное стандартное отклонение не превышает 0.058. Правильность результатов анализа по предложенной методике подтверждена методом «введено-найдено».

A catalytic test-method for the determination of ruthenium based on methyl orange oxidation by potassium periodate at pH =1 on a paper carrier was proposed. The conditions for the indicator reaction performance were optimized. It is possible to determine ruthenium in the range of its concentrations 0.010 ÷ 0.55 µg/ml. The detection limit equals to 0.0035 µg/ml, the relative standard deviation (RSD) is not higher than 0.058. The accuracy of the analysis results was confirmed by the traditional "added – found" method.

Ключевые слова: тест-метод, каталитическая реакция, определение рутения.

Key words: test-method, catalytic indicator reaction, ruthenium detection.

Каталитические методы анализа представляют большой интерес для определения малых концентраций рутения, так как они характеризуются высокой чувствительностью [1]. Некоторые примеры каталитических реакций, проводимых на носителях в варианте тест-методов, приведены в книге Ю.А. Золотова с соавт. [2]. Примеры, относящиеся к платиновым металлам, среди них отсутствуют. В литературе известны тест-методы определения платиновых металлов, основанные на проведении некаталитических цветных реакций на твердых носителях [3, 4]. Исследовано проведение ряда индикаторных реакций, катализируемых редкими платиновыми металлами, на твердых носителях, в основном, бумажных [5, 6]. В статье Л.П. Тихоновой [7] для селективного обнаружения соединений рутения, иридия и палладия тест-методом предложена реакция окисления ртути(I) церием(IV) в присутствии дифениламинсульфоната бария. Существенным недостатком этого тест-метода является то, что обнаружению и определению иридия и палладия мешает рутений в соотношении большем, чем 1:1.

Пределы обнаружения платиновых металлов на уровне наногаммовых количеств достигаются некаталитическими тест-методами только при концентрировании аналитов. В то же время тест-методы, основанные на каталитических реакциях, дают возможность определения таких количеств без концентрирования аналита, что делает актуальной разработку тест-методов для предварительного внелабораторного анализа различных объектов и решения вопроса о необходимости дальнейшего применения более точных

методов анализа, в частности, при проведении экспресс-контроля технологических процессов.

Реакции окисления периодатом калия ряда азосоединений-металлоиндикаторов: тропеолина 00, метилового красного, карбоксиарсеназо в присутствии рутения на носителе могут быть использованы для определения рутения в растворах как обладающие многими достоинствами [1]. Ранее для определения рутения(III) и (IV) с пределом обнаружения 5×10^{-5} мкг/мл индикаторная реакция окисления тропеолина 00 периодатом калия была применена в слабокислой среде [8]. Она обладала высокой чувствительностью и селективностью, определению не мешали 1000-кратные избытки других платиновых металлов, а также 10^{-6} -кратные количества Cu, Ni, Co, Se, Te. Метилоранжевый ранее для определения рутения не использовали. При его выборе для тест-метода руководствовались следующими критериями:

- концентрация индикаторного вещества должна измеряться быстрым и простым способом, например, оптическим, по отражению в видимой области спектра;
- скорость индикаторной реакции должна быть такой, чтобы видимые изменения окраски тест-полоски можно было фиксировать за несколько минут;
- изменения окраски должны быть контрастными.

В настоящей работе рассмотрена индикаторная реакция окисления метилового оранжевого периодатом калия на твердом носителе и на ее основе предложен тест-метод для определения рутения.

Экспериментальная часть

В работе использовали:

- рабочий раствор пентахлороакварутената(III) калия с концентрацией 0.10 мкг/мл в 0.01 М HCl, который готовили из раствора с концентрацией 0.75 мкг/мл, полученного растворением точной навески;
- 1.6×10^{-2} М раствор KIO_4 , «чда», ТУ 6-09-02-364-83;
- 0.15×10^{-3} М раствор метилового оранжевого.

При исследовании мешающего действия сопутствующих компонентов использовали соединения: $PtCl_4$ (ТУ 2625-060-00205067-2004), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (ГОСТ 4038-79), $CuSO_4 \cdot 7H_2O$ (ГОСТ 4165-78), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (ГОСТ 4178-78), $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (ГОСТ 4525-77), OsO_4 (ТУ 2611-051-00205067-2004), $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ (ТУ 6-09-05-541-93), $K_3[IrCl_6]$ (ТУ 6-09-05-913-85), $K_3[RhCl_6]$ (ТУ 5П-60-71).

Аналитическим сигналом при проведении измерений методом фиксированного времени служило значение зонального коэффициента отражения после 1 мин выдержки с момента нанесения последнего реагента на тест-полоску. Зональный коэффициент отражения измеряли рефлектометром «Экотест-2040» по полосе поглощения метилового оранжевого при $\lambda=522$ нм.

Результаты и их обсуждение

Реакция окисления метилового оранжевого периодатом, как показали наши исследования, является весьма чувствительной и селективной по отношению к рутению и наиболее полно отвечает требованиям, перечисленным выше.

В данной работе в качестве носителя использовали фильтровальную бумагу «Синяя лента». Для проведения реакции на бумажных носителях условия приведения индикаторной реакции в растворе оказались непригодны, так как изменение окраски пятна было выражено неявно.

Важными параметрами, по которым исследовали проведение реакции на носителе, были концентрации, объемы растворов реагентов и катализатора, а также последовательность их нанесения на бумагу. Изучение условий проведения индикаторной реакции на бумажных носителях позволило найти такие условия, при которых уменьшение интенсивности окраски метилового оранжевого может быть зафиксировано рефлектометром и использовано для определения концентрации катализатора.

Изменения окраски фиксировали в сравнении с фоновым образцом, имеющим постоянную интенсивность окраски. Сравнительные измерения дают наиболее контрастные результаты. Установлено, что наилучшие результаты дает фоновый образец, полученный нанесением

на тест-полоску 0.1 мл 0.15×10^{-3} М раствора метилового оранжевого.

Для улучшения повторяемости аналитического сигнала перед нанесением последнего компонента тест-полоску сушили. Последовательность сушки носителя подбирали, исходя из наиболее заметного обесцвечивания и наиболее высокого зонального коэффициента отражения реакционной зоны фильтровальной бумаги. Составлена матрица со всеми возможными вариантами сушки. Каждый вариант был оценен. Время подготовки образца зафиксировали на значении в 2 мин, поскольку реакция протекает во времени. В результате установлено, что сушить образец нужно после нанесения на твердый носитель раствора метилового оранжевого.

С целью выбора оптимальных условий проведения индикаторной реакции (включая порядок и способ сушки, порядок нанесения растворов, концентрации растворов, pH) проведен полный факторный эксперимент с функцией отклика в виде наиболее высокого зонального коэффициента отражения реакционной зоны фильтровальной бумаги. В результате исследования установлен следующий оптимальный порядок нанесения растворов на тест-полоску: 1) буферная смесь, pH 1; 2) периодат калия; 3) метиловый оранжевый; 4) анализируемая проба, содержащая рутений. Оптимальные концентрации растворов при объеме наносимого дозатором раствора 0.1 мл составили: метилового оранжевого – $0.15 \cdot 10^{-3}$ моль/л; периодата калия – $1.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л; буферный раствор с pH 1.

Градуировочная зависимость для определения рутения по каталитическому тест-методу, построенная в координатах: зональный коэффициент отражения – концентрация родия, линейна в диапазоне концентраций 0.010 – 0.52 мкг/мл. Уравнение градуировочной зависимости $y = 19.51x + 66.52$ при коэффициенте корреляции $R^2 = 0.94$.

Предел обнаружения рутения составляет 0.0035 мкг/мл. Нижняя граница определяемых концентраций составляет 0.0071 мкг/мл. Во всем диапазоне определяемых содержаний погрешность не превышает $s_r = 0.058$.

Влияние элементов, обычно сопутствующих рутению в природных и промышленных материалах, оценивали по 3s-критерию. Определению не мешают платиновые и цветные металлы в избытках, приведенных в табл. 1. По сравнению с той же реакцией в растворах [6] селективность тест-метода меньше.

Правильность результатов подтверждена методом «введено-найдено» на модельных растворах, содержащих платиновые и цветные металлы в допустимых избытках (табл. 2).

Таблица 1. Допустимые избытки сопутствующих элементов при определении рутения

Элемент	Допустимый избыток, М	Элемент	Допустимый избыток, М
Rh(III)	10	Fe(III)	1
Ir(III)	7	Cu(II)	5
Os(IV, VIII)	1	Ni(II)	7
Pt(II)	5	Co(II)	7
Pd(II)	15		

Таблица 2. Подтверждение правильности результатов определения рутения (мкг/мл) методом «введено-найденно» на модельных растворах, содержащих платиновые и цветные металлы ($n = 4$, $P = 0.95$)

	Введено рутения	Найдено рутения
1	0.010	0.01 ± 0.03
2	0.10	0.09 ± 0.03
3	0.20	0.21 ± 0.03
4	0.51	0.49 ± 0.03

Учитывая допустимые избытки сопутствующих рутению в реальных объектах элементов, можно предположить, что разработанный тест-метод, может быть использован для обнаружения и предварительной оценки содержания рутения в технологических растворах

Методика определения рутения. Фильтровальную бумагу «Синяя лента» нарезали в виде полос размером 10 × 250 мм. Наносили растворы реагентов в объеме 0.1 мл дозатором в следующей последовательности: буферная смесь (рН 1), раствор периодата калия, метиловый оранжевый и высушивали тепло-вентилятором до слегка влажного состояния. После сушки первоначальный цвет фильтровальной бумаги менялся от ярко-розового до

бледно-розового цвета. Капали на высушенный носитель раствор рутения и засекали по секундомеру 1 мин. Помещали носитель в кювету рефлектометра и по истечении 1 мин измеряли зональный коэффициент отражения. Зональный коэффициент отражения измеряли по сравнению с фоновой тест-полосой. По градуировочной зависимости находили концентрацию рутения в исследуемом растворе.

Выводы

Разработан тест-метод для определения микроколичеств рутения по катализируемой им реакции окисления метилового оранжевого периодатом калия при рН 1, сопровождающейся изменением окраски на бумажном носителе.

Показана эффективность каталитического тест-определения рутения в диапазоне концентраций от 0.010 до 0.51 мкг/мл по зональному коэффициенту отражения с использованием метода фиксированного времени. Предел обнаружения составляет 0.0035 мкг/мл, s_r не превышает 0.058. Тест-метод достаточно селективен: допустимые избыточные количества сопутствующих элементов: 5 (Pt), 5 (Pd), 7 (Ir), 10 (Rh), 1 (Os), 7 (Ni), 1 (Fe), 5 (Cu), 7 (Co). Правильность результатов подтверждена методом «введено-найденно».

ЛИТЕРАТУРА:

1. Тихонова Л.П. Каталитические кинетические методы / В кн. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Под ред. Ю.А. Золотова, Г.М. Варшал, В.М. Иванова. – М.: Едиториал УРСС, 2003. 592 с.
2. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы. – М.: Едиториал УРСС, 2002. 304 с.
3. Чмиленко Ф. А., Худякова С. Н. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение осмия в сплавах и концентратах // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 9. С. 928–933.
4. Савин С.Б., Гурьева Р.Ф., Михайлова А.В. Концентрирование благородных металлов в виде комплексов с органическими реагентами на полимерном носителе и последующее определение их в твердой фазе // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 3. С. 280–285.
5. Тихонова Л.П., Псарева Т.С., Сварковская И.П., Закутевский О.И., Шапошникова Т.А., Гоба В.Е., Кобулей О.П., Лысенко А.А. Каталитические реакции на поверхности твердых носителей в аналитических тест-методах // Химия, физика и технология поверхности. 2011. Т. 2. № 3. С. 300–307.
6. Хомутова Е.Г., Рысев А.П., Федорина Л.И. Экспресс-тесты для определения родия и рутения на основании каталитических реакций / Сб. тезисов Всерос. симпозиума «Тест-методы химического анализа», 28–30 ноября 2001. – М., 2001. С. 26.
7. Тихонова Л.Н., Прохоренко Е.В., Росоха С.В., Бакай Э.А. Капельные варианты (экспресс-тесты) каталитических методов определения субмикроколичеств соединений рутения, иридия и палладия // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 1. С. 171–173.
8. Рысев А.П., Житенко Л. П., Алексеева И.И. Каталитический метод определения рутения // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 6. С. 1132–1134.