

Spectrophotometric determination of rhodium in intermetallic compounds using flavonoids

Teodoziya Ya. VRUBLEVSKA^{1*}, Galyna M. MYKHALYNA², Maryana B. URYS²

¹ Ivan Franko National University of Lviv, Faculty of Chemistry, Department of Analytical Chemistry, Kyryla i Mefodiya St. 6, 79005 Lviv, Ukraine

² Hetman Petro Sahaydachnyi Army Academy, Faculty of Training Specialists for Engineering Troops and Troops of Nuclear, Chemical and Biological Protection, Department of Chemistry, Gvardiyska St. 32, 79012 Lviv, Ukraine

* Corresponding author. Tel.: +380-32-2394048; e-mail: tvryblevska@yahoo.com

Received July 5, 2012; accepted December 26, 2012; available on-line July 5, 2013

The paper describes the preparation of new analytical forms of rhodium(III) compounds with flavonoids (morin and quercetin) and its rapid spectrophotometric determination in the intermetallic compounds HoRhIn₅ and LaRhIn₂. The concentration ranges of the rhodium ions with morin and quercetin were equal to 0.08-1.50 µg/ml ($C_{\min} = 0.030$ µg/ml) and 0.05-2.55 µg/ml ($C_{\min} = 0.012$ µg/ml), respectively.

Spectrophotometry / Rhodium(III) / Flavonoids / Intermetallic compounds

Спектрофотометричне визначення родію в інтерметалідах за допомогою флавоноїдів

Теодозія Я. ВРУБЛЕВСЬКА^{1*}, Галина М. МИХАЛИНА², Мар'яна Б. УРИСЬ²

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка, хімічний факультет, кафедра аналітичної хімії, вул. Кирила і Методія 6, 79005 Львів, Україна

² Академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного, факультет підготовки спеціалістів інженерних військ та військ радіаційного, хімічного та біологічного захисту, кафедра хімії, вул. Гвардійська 32, 79012 Львів, Україна

* Контактна особа. Тел.: +380-32-2394048; e-mail: tvryblevska@yahoo.com

Робота присвячена застосуванню нових аналітичних форм сполук родію(III) з флавоноїдами (морином та кверцетином) для його експресного спектрофотометричного визначення у сплавах HoRhIn₅ та LaRhIn₂. Межі визначення концентрацій для іонів родію з морином та кверцетином становить 0.08-1.50 мкг/мл ($C_{\min} = 0.030$ мкг/мл), 0.05-2.55 мкг/мл ($C_{\min} = 0.012$ мкг/мл), відповідно.

Спектрофотометрія / Родій(III) / Флавоноїди / Інтерметаліди

Вступ

Родій широко застосовують у різних галузях промисловості: ювелірній для надання виробам особливого блиску і краси, хімічній, де він використовується як каталізатор, скляній – для виготовлення лабораторного хімічного посуду з

високою хімічною і термічною стійкістю, у техніці, медицині та ін. Родій розсіяний в земній корі і власних мінералів не має, а його одержання із складних об'єктів, які містять й інші подібні за властивостями платіноїди, знижує можливості його використання [1-3]. Тому аналітична хімія родію вимагає розробки нових методів його

надійного визначення у широких концентраційних межах.

Одним із поширених методів визначення родію є спектрофотометрія, головними перевагами якої є простота, доступність та експресність аналізу [4-6]. Більшість спектрофотометричних методик, описаних у літературі, з використанням як органічних, так і неорганічних реагентів, мають певні обмеження або по чутливості, або по селективності і часто вимагають складної пробопідготовки [7-10]. Тому пошук нових, доступних, безпечних реагентів, зокрема природного походження, для визначення платиноїдів та детальне визначення механізмів їхньої взаємодії є актуальним.

Як чутливі та достатньо селективні аналітичні реагенти зарекомендували себе флавоноїди – морин (Мор) та кверцетин (Кв), які є поширеними представниками великого класу природних поліфенольних сполук та використовуються для визначення багатьох іонів металів [11-16]. Нами попередньо встановлено утворення нових сполук морину та кверцетину з іонами Rh(III) та показано можливість їхнього ефективного застосування при кількісному визначенні іонів цього металу у складних об'єктах [16-18]. Оптимальні умови утворення вказаних сполук та деякі їхні спектрофотометричні характеристики наведені у Табл. 1. Величина аналітичного сигналу спектрофотометричного визначення родію(III) з морином та кверцетином лінійно залежить від концентрації іону металу в розчині. Метрологічні характеристики розроблених методик наведено в Табл. 2.

Як видно із даних Табл. 2, розроблені методики спектрофотометричного визначення родію(III) з використанням Мор та Кв, характеризуються високою чутливістю та широким концентраційним інтервалом визначуваного компонента. Тому нами вперше застосовано морин та кверцетин для визначення родію в інтерметалідах складу HoRhIn₅ та LaRhIn₂.

Методика експерименту

Водні розчини реагентів готували на дистилаті. Для покращення розчинності кверцетину застосовували 96% етанол. Усі хімічні реактиви, які використовували для досліджень, були аналітично чисті (“хч” чи “ч.д.а.”).

Вихідний стандартний хлоридний розчин Rh(III) одержували шляхом спікання металічного родію (99.99%) масою 0.01-0.05 г із окиснювальною сумішшю (NaOH, NaNO₃, Na₂O₂) у скловуглецевому тиглі. Сплавляння проводили впродовж 1 год у муфельній печі, поступово підвищуючи температуру до 700°C. Отриманий сплав розчиняли у 3 М хлоридній кислоті при кип'ятінні на піщаній бані до появи червоно-рожевого забарвлення, охолоджували. Залишки скловуглецю, внесеного при розчиненні, відфільтровували, а одержаний розчин кількісно переносили в мірну колбу місткістю 100.0 мл, доводячи до риски розчином хлоридної кислоти з концентрацією 3.0 М [16]. Робочі розчини Rh(III) готували розведенням аліквоти вихідного стандартного розчину 3 М розчином HCl.

Таблиця 1 Оптимальні умови фотометрування та деякі спектрофотометричні характеристики сполук Rh(III) з морином та кверцетином.

| Сполука | λ , нм | pH _{опт} | $\epsilon_{\lambda} \cdot 10^{-4}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹ | Надлишок реагенту | Час нагрівання, хв |
|-------------|----------------|-------------------|---|-------------------|--------------------|
| Rh(III)–Мор | 305 | 8.0 | 4.1 | 8-кратний | 20 |
| Rh(III)–Кв | 303 | | 4.2 | 3-кратний | 15 |

Таблиця 2 Метрологічні характеристики спектрофотометричного визначення Rh(III) з флавоноїдами, n = 5, P = 0.95.

| Реагент | Мор | Кв |
|--|--|---|
| $C_{\text{реар.}} \cdot 10^5$, М | 3.0 | 3.0 |
| λ , нм | 305 (315) | 303 (315) |
| Межі лінійності, мкг·мл ⁻¹ | 0.08-1.50 | 0.05-2.55 |
| Рівняння графіка, C_{Rh} , мкг·мл ⁻¹ | $\Delta A_{315} = -0.026 + 1.049 \times C_{\text{Rh}}$ | $\Delta A_{305} = 0.062 + 0.409 \times C_{\text{Rh}}$ |
| $C_{\text{н}}$, мкг·мл ⁻¹ | 0.086 | 0.035 |
| $C_{\text{мін}}$, мкг·мл ⁻¹ | 0.029 | 0.012 |
| R | 0.9991 | 0.9997 |

Ідентифікацію отриманого та робочого розчинів проводили спектрофотометрично: порівнянням електронних спектрів світлопоглинання одержаних розчинів із літературними даними [19], які підтверджують домінування родію у розчинах у вигляді комплексних іонів $[\text{RhCl}_6]^{3-}$.

Стандартизацію отриманого розчину родію(III) проводили титриметричним методом Сирокомського та Прошенкової, за здатністю Rh(III) окиснюватися натрій бісмутом до Rh(V) у сульфатнокислих розчинах [20]. За даними титрування розраховували вміст Rh(III) у розчині.

Вихідні стандартні розчини морину та кверцетину з концентрацією $\sim 10^{-3}$ М готували розчиненням точної наважки реактивів фірм "ЛОВА СХЕМІЕ" та "СХЕМАРОЛ" кваліфікації "ч.д.а." в 96%-ному етанолі. Чистоту та точну концентрацію флавоноїдів перевіряли методом рідинної хроматографії згідно з методикою, адаптованою до кожного флавоноїда. Ідентифікацію проводили спектрофотометрично, порівнюючи ЕСП одержаних розчинів з літературними даними [21-23]. Робочі розчини флавоноїдів готували розведенням певних аліквот їхніх стандартних розчинів у 96% етиловому спирті.

Вимірювання світлопоглинання проводили на фотоколориметрі КФК-2 – УХЛ 4.2 (Україна) та скануючих спектрофотометрах CARY.WIN – UV-VIS-50 (Varian, США) і SPECORD M-40 (Carl Zeiss Jena, Німеччина) в кюветах $l = 1-3$ см. Величину рН вимірювали рН-метром рН-150 М (РУП "Гомельський завод измерительных приборов", Білорусь) з аргентумхлоридним електродом порівняння. Необхідне значення кислотності середовища створювали додаванням розчинів HCl та NaOH.

Результати і обговорення

Згідно з експериментальними дослідженнями та результатами вивчення селективності спектрофотометричного визначення родію(III) з флавоноїдами [16] показано, що присутність іонів рідкісноземельних металів (Ho(III), La(III)) та In(III), які є компонентами металевих сплавів, утруднюють аналіз вже при співвідношенні $C_{\text{Rh(III)}}:C_{\text{M}} = 1:\leq 0.5$, що пов'язано з утворенням забарвлених комплексів стійкіших від сполук аналіту з Мор та Кв. Тому нами проведено ряд досліджень стосовно усунення впливу сторонніх компонентів за допомогою маскуючих аніонів, таких як ЕДТА, фторид-, цитрат-, тартрат-іонів.

Методика розчинення інтерметалідів

Наважку сплаву масою $\sim 0.02-0.03$ г розчиняли у 10-20 мл суміші концентрованої хлоридної та нітратної кислот (10:1). Одержану суміш

кип'ятили на піщаній бані упродовж 1-2 год. Отриманий розчин кількісно переносили в мірну колбу ємністю 50.0 мл та доводили до мітки ~ 6 М HCl. Для аналізу відбирали аліквоти розчинів об'ємом 0.5-2.0 мл та визначали родій згідно з методикою, описаною нижче.

Визначення родію у інтерметалідах

У мірну колбу місткістю 25 мл вносять аліквоту досліджуваного розчину інтерметаліду, 2.5 мл 1 М розчину натрій хлориду (2.5 мл 96% етанолу при використанні кверцетину), додають 2.0 мл $3.8 \cdot 10^{-4}$ М розчину морину чи кверцетину. Встановлюють кислотність середовища отриманого розчину рН = 8.0 на рН-метрі за допомогою розчинів HCl та NaOH та проводять вимірювання інтенсивності світлопоглинання досліджуваного розчину після нагрівання впродовж 20 хв на киплячій водяній бані та охолодження при $\lambda = 315$ нм з $l = 3$ см відносно "холостої проби", підготовка якої проводилася аналогічно. Концентрацію родію(III) знаходять за попередньо побудованим градуїваним графіком або способом порівняння чи добавок.

Результати визначення родію у інтерметалідах HoRhIn₅ та LaRhIn₂ представлені у Табл. 3 та 4.

Як показують дані таблиць, за допомогою різних надлишків ЕДТА, Tart²⁻, Cit³⁻ вдалося усунути заважаючий вплив рідкісноземельних елементів та індію при визначенні родію у сплавах. При використанні фторид-іонів повністю замаскувати вплив супутніх іонів не вдалося, проте його можна використати для приготування маскуючих сумішей, за допомогою яких можна зменшити похибку визначення. Одержані результати визначення вмісту родію в інтерметалідах складу HoRhIn₅ та LaRhIn₂ спектрофотометричним методом добре узгоджуються з його вмістом, розрахованим за атомними відсотками.

Висновки

На основі проведених нами комплексних досліджень взаємодії іонів родію(III) з морином та кверцетином розроблено прості та експресні методики спектрофотометричного визначення Rh(III) за допомогою даних флавоноїдів у металевих трикомпонентних сплавах HoRhIn₅ та LaRhIn₂. Вивчено вплив сторонніх та супутніх іонів на утворення досліджуваних сполук та показано можливість застосування маскуючих агентів для усунення впливу іонів гольмію(III), індію(III) і лантану(III), які присутні у аналізованих інтерметалідах. Значення S_r ($\sim 2,0\%$) не перевищує похибку спектрофотометричних методів аналізу.

Таблиця 3 Результати спектрофотометричного визначення вмісту родію у сплаві HoRhIn₅ з флавоноїдами, рН = 8.0, l = 1-3 см, λ = 315 нм, n = 3, P = 0.95.

| Реагент | Маскуючий агент | C _{Rh} :C _{маск} | ω _{Rh} ^{розр} , % | $\bar{\omega}_{Rh}^{np} \pm \frac{S \cdot t_{\alpha}}{\sqrt{n}}$, % | S _r , % |
|-----------|--------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--|--------------------|
| морин | ЕДТА | 1:2 | 12.22 | 12.05±0.37 | 1.26 |
| | Tart ²⁻ | 1:3 | | 11.56±0.84 | 2.93 |
| | Cit ³⁻ | 1:20 | | 11.92±0.45 | 1.51 |
| | ЕДТА + F | 1:2(ЕДТА), 1:20(F) | | 12.15±0.40 | 1.32 |
| кверцетин | ЕДТА | 1:2 | | 12.06±0.57 | 1.91 |
| | Tart ²⁻ | 1:3 | | 11.82 ±0.55 | 1.87 |
| | Cit ³⁻ | 1:50 | | 12.28±0.44 | 1.44 |
| | ЕДТА + F | 1:2(ЕДТА), 1:20(F) | | 12.11±0.35 | 1.16 |

Таблиця 4 Результати спектрофотометричного визначення вмісту родію у сплаві LaRhIn₂ з флавоноїдами, рН = 8.0, l = 1-3 см, λ = 315 нм, n = 3, P = 0.95.

| Реагент | Маскуючий агент | C _{Rh} :C _{маск} | ω _{Rh} ^{розр} , % | $\bar{\omega}_{Rh}^{np} \pm \frac{S \cdot t_{\alpha}}{\sqrt{n}}$, % | S _r , % |
|-----------|--------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--|--------------------|
| морин | ЕДТА | 1:2 | 21.83 | 21.52±0.46 | 0.86 |
| | Tart ²⁻ | 1:3 | | 21.68±0.54 | 1.00 |
| | Cit ³⁻ | 1:20 | | 21.11±1.01 | 1.93 |
| | ЕДТА + F | 1:2(ЕДТА), 1:20(F) | | 21.75±0.43 | 0.80 |
| кверцетин | ЕДТА | 1:2 | | 21.61±0.50 | 0.92 |
| | Tart ²⁻ | 1:3 | | 21.27±1.09 | 2.07 |
| | Cit ³⁻ | 1:50 | | 22.07±0.66 | 1.21 |
| | ЕДТА + F | 1:2(ЕДТА), 1:20(F) | | 21.72±0.97 | 1.80 |

Подяка

Автори висловлюють подяку доц. Зарембі В.І. за представлені зразки інтерметалідів для проведення досліджень.

Література

- [1] С.И. Гинзбург, Н.А. Езерская, И.В. Прокофьева, Н.В. Федоренко, В.И. Шленская, Н.К. Бельский, *Аналитическая химия платиновых металлов*, Наука, Москва, 1972, 616 с.
- [2] С. Ливингстон, *Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины*, Мир, Москва, 1978, 366 с.
- [3] Ю.А. Золотов, Г.В. Варшал, В.М. Иванов, *Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей*, Едиториал УРСС, Москва, 2003, 592 с.
- [4] О.А. Ефременко, В.И. Шленская, И.П. Алимарин, *Изв. АН СССР, Сер. хим.* 4 (1969) 740-745.
- [5] К. Swamunathan, G.H. Garris, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1966) 4411-4414.
- [6] Т.М. Буслаева, Д.С. Умрейко, Г.Г. Новицкий, *Химия и спектроскопия галогенидов платиновых металлов*, Университетское, Минск, 1990, 279 с.
- [7] J.S. Forrester, G.H. Ayres, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1979-1981.
- [8] Y-L. Lin, E. Turos, *J. Organomet. Chem.* 630 (2001) 57-66.
- [9] Е.М. Басова, В.М. Иванов, Т.А. Большова, Н.А. Бабкова, *Журн. аналит. хим.* 45 (1990) 671-677.
- [10] С. Bosch Ojeda, F. Sánchez Rojas, *Talanta* 67 (2005) 1-19.
- [11] П.І. Серета, Н.П. Максютіна, Л.Л. Давтян, *Фармакогнозія. Лікарська рослинна сировина та фітозасоби*, Нова Книга, Вінниця, 2006, 352 с.
- [12] К. Бургер, *Органические реагенты в неорганическом анализе*, Мир, Москва, 1975, 262с.
- [13] А.Т. Пилипенко, Т.А. Васильчук, А.И. Волкова, *Журн. аналит. хим.* 38 (1983) 855-861.

- [14] А.Б. Бланк, Л.Э. Беленко, *Журн. аналит. хим.* 33 (1978) 65-69.
- [15] А.П. Головина, В.Г. Типцова, *Журн. аналит. хим.* 17 (1962) 524-525.
- [16] Г.М. Михалина, *Спектрофотометрія сполук флавоноїдів морину, кверцетину та лютеоліну з деякими платиноїдами*. Дис. канд. хім. наук: 02.00.02. Дніпропетровськ, 2012. 207 с.
- [17] Г.М. Михалина, Т.Я. Врублевська, *Вопр. хим. хим. технол.* 5 (2010) 80-83.
- [18] Г. Михалина, Т. Врублевська, М. Урись, Ю. Луцишин, *Materials Science (Фізико-хімічна механіка матеріалів)* 47(3) (2011) 125-128.
- [19] И.П. Алимарин, В.И. Шленская, А.А. Бирюков, О.А. Ефременко, В.П. Хвостова, *Журн. аналит. хим.* 25 (1970) 1965-1977.
- [20] В.С. Сырокомский, Н.Н. Прошенкова, *Журн. аналит. хим.* 2 (1947) 247-252.
- [21] M. Balcerzak, M. Koracz, A. Kosiorek, E. Świącicka, S. Kuś, *Anal. Sci.* 20 (2004) 1333-1337.
- [22] О.М. Гриценко, Л.С. Дегтярьов, Л.Б. Пилипчук, *Фармацевтичний журн.* 2 (1999) 34-38.
- [23] А.Г. Пилипенко, Т.А. Васильчук, А.И. Волкова, *Журн. аналит. хим.* 39 (1984) 581-587.