ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 76, № 12, с. 1107–1110

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ И РОДИЯ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

© 2021 г. А. В. Егошина[a], *, Н. А. Колпакова[a]

[a] Национальный исследовательский Томский политехнический университет
просп. Ленина, 30, Томск, 634050 Россия

*e-mail: antaresave@mail.ru

Поступила в редакцию 23.02.2021 г.
После доработки 04.05.2021 г.
Принята к публикации 15.05.2021 г.

Исследована возможность определения платины(IV) и родия(III) без их разделения в растворе методом инверсионной вольтамперометрии по пику селективного электроокисления свинца из электролитического осадка свинец–платина–родий при потенциале –0.3 В. Свинец, платину и родий электроосаждали в режиме in situ на поверхность графитового электрода из 1 М HCl. В электролитическом осадке платина и родий не образуют твердых растворов между собой, но образуют интерметаллические соединения (**ИМС**) со свинцом. Селективное электроокисление свинца из ИМС PtPb и родия из ИМС Pb_2Rh наблюдается при потенциале –0.3 В. Показана возможность определения платины(IV) и родия(III) без их разделения с использованием метода добавок. Нижняя граница определяемых содержаний платины(IV) по пику селективного электроокисления свинца из ИМС PbPt составляет 0.86 мг/л. Нижняя граница определяемых содержаний родия(III) по пику селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh составляет 0.0046 мг/л.

Ключевые слова: графитовый электрод, электролитический осадок свинец–платина–родий, метод инверсионной вольтамперометрии.

DOI: 10.31857/S0044450221120057

Определение низких содержаний платиновых металлов (**ПМ**) в минеральном сырье и продуктах его переработки возможно только после их отделения от матрицы пробы [1–3]. Современные высокочувствительные методы анализа, например атомно-абсорбционная спектрометрия или инверсионная вольтамперометрия (**ИВ**), требуют проведения пробоподготовки с выделением каждого ПМ или группы ПМ для дальнейшего их определения [4–7].

В последние годы высокочувствительному методу инверсионной вольтамперометри уделяется все больше внимания при определении благородных металлов [8] из-за низкой стоимости анализа, простоты, быстрого отклика и высокой чувствительности. Метод ИВ сочетает возможность электрохимического концентрирования определяемого металла на поверхность электрода, чаще всего графитового (**ГЭ**), с последующим электроокислением металла. Однако потенциалы электроокисления осадков платины и родия (выше 1 В) перекрываются потенциалом выделения кислорода из воды, что делает невозможным прямое определения этих элементов методом ИВ. Поляризационные кривые, зависящие от концентрации платины(II, IV) и родия(III), наблюдаются только в случае модификации ГЭ неблагородным металлом [9]. При электроокислении осадков на вольтамперной кривой наблюдаются анодные пики, обусловленные селективным электроокислением неблагородного компонента из интерметаллических соединений (**ИМС**) с платиной или родием, которые формируются на поверхности ГЭ на стадии предварительного электролиза. Показана возможность определения платины и родия с использованием ГЭ, модифицированного в режиме in situ ртутью [10, 11], индием [12], свинцом [13, 14].

Цель данной работы – разработка методики ИВ-определения платины(II, IV) или родия (III) без разделения компонентов по пику селективного электроокисления свинца из электролитического осадка свинец–платина–родий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали вольтамперометрический анализатор ТА-4 с трехэлектродной ячейкой (ООО “ТомьАналит”, Томск). Рабочим служил ГЭ, импрегнированный парафином и полиэтиленом низкого давления, подготовленный по методике [15]. Вспомогательным электродом и электродом сравнения служили насыщенные хлоридсеребря-

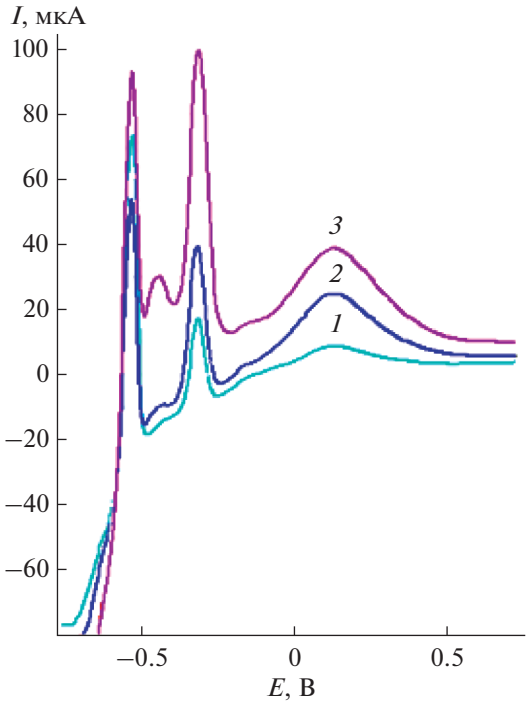

Рис. 1. Вольт-амперные кривые электроокисления осадка свинец–платина–родий в 1 М HCl. $E_э = -1$ В: *1* – 60 мг/л Pb(II) + 0.5 мг/л Pt(IV); *2* – 60 мг/л Pb(II) + + 1.0 мг/л Pt(IV); *3* – 60 мг/л Pb(II) + 1.0 мг/л Pt(IV) + + 1.0 мг/л Rh(III).

ные электроды, заполненные 1 М раствором KCl. Деаэрирование растворов не проводили. Перемешивание раствора в процессе электролиза предусмотрено анализатором и осуществлялось автоматически за счет вибрации рабочего электрода.

Основные растворы, используемые для оценки содержания ионов свинца(II), родия(III) и платины(IV) в растворе, готовили в 1 М HCl разбавлением государственных стандартных образцов. Электроосаждение осадка свинец–платина–родий проводили на поверхность импрегнированного полиэтиленом ГЭ в режиме in situ при потенциале –1.0 В в течении 60 с из растворов 1 М HCl, содержащих свинец(II), родий(III) и платину(IV). Электроокисление осадков проводили при линейном изменении потенциала (V = 60 мВ/с) в области потенциалов от –0.8 до +0.8 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании в качестве модификатора ГЭ свинца селективное электроокисление свинца из электролитических осадков свинец–платина–родий происходит при одном потенциале (–0.3 В) (рис. 1). Как видно из рис. 1, ток пика при потенциале –0.3 В зависит как от концентрации Pt(IV), так и от концентрации Rh(III). Различие чувствительностей определения платины и родия связано как с разным составом ИМС, из которых происходит селективное электроокисление свинца, так и с разной скоростью их электроокисления. В работах [13, 14, 16] показано, что пик при потенциале –0.3 В обусловлен селективным электроокислением свинца из ИМС с платиной и селективным электроокислением свинца из ИМС с родием. Со свинцом платина образует ИМС состава PtPb, селективное электроокисление свинца из которого происходит при потенциале –0.3 В. Селективное электроокисление свинца из ИМС Pb_2Rh происходит также при потенциале –0.3 В. В работе [14] показано, что в электрохимическом концентрате свинец–родий на поверхности ГЭ свинец может входить и в другие ИМС с родием. Так, селективное электроокисление свинца из ИМС Pb_4Rh наблюдается на вольт-амперной кривой при потенциале –0.42 В, из ИМС Pb_2Rh_3 – при потенциале –0.16 В (рис. 1). Для определения платины и родия методом ИВ без их разделения нами выбран пик при потенциале –0.3 В.

Обычно ПМ в электролитических осадках образуют между собой твердые растворы замещения [17]. При селективном электроокислении неблагородного металла из осадка, содержащего твердый раствор из двух ПМ, должно наблюдаться смещение потенциала пика селективного электроокисления неблагородного металла в зависимости от мольной доли каждого ПМ в электролитическом осадке. На практике потенциал селективного электроокисления свинца, даже при наличии платины и родия в электролитическом осадке со свинцом, остается постоянным. Увеличивается только ток селективного электроокисления свинца, потому что увеличивается площадь осадков платины и родия с увеличением их концентрации в растворе. Такое необычное поведение пика селективного электроокисления свинца из ИМС с родием и платиной из осадка свинец–платина–родий обусловлено тем, что наноструктурированные осадки платины и родия не образуют между собой твердый раствор [18]. Полученные данные позволили рекомендовать аналитический сигнал селективного электроокисления свинца из ИМС с платиной и родием, наблюдаемый при одном потенциале –0.3 В (рис. 1), для определения содержания платины(II, IV) и родия(III) методом ИВ без разделения компонентов. Для определения компонентов в анализируемом растворе использовали метод добавок в графическом варианте. Анализировали раствор, содержащий 0.12 мг/л родия(III) + 5.9 мг/л платины(IV) + 60 мг/л свинца(II). Градуировочная зависимость для определения платины(IV) по количеству электричества, затраченного на селективное электроокисление свинца из ИМС со свинцом, описывается уравнением $Q = 0.041c_{Pt} + + 0.24$ ($R^2 = 0.9942$); градуиро-

Таблица 1. Результаты инверсионно-вольтамперометрического определения содержания платины(IV) и родия(III) методом введено–найдено ($n = 9$, $P = 0.95$)

Введено Pt(IV), мг/л	Найдено Pt(IV), мг/л	σ, %	Введено Rh(III), мг/л	Найдено Rh(III), мг/л	σ, %
0.2	0.18 ± 0.02	10	0.02	0.017 ± 0.003	15
0.5	0.52 ± 0.05	10	0.05	0.048 ± 0.003	6
1.0	1.10 ± 0.08	8	1.0	0.97 ± 0.03	3
1.5	1.49 ± 0.06	4	1.5	1.52 ± 0.03	2

вочная зависимость для определения родия(III) описывается уравнением $Q = 13.87c_{Rh} + 1.61$ ($R^2 = 0.9942$).

Для получения статистически значимых значений аналитического сигнала при определении платины(IV) и родия(III) методом ИВ следует использовать соотношение $c_{Pb} : c_{ПМ}$ не ниже 5 : 1, а также следующие условия эксперимента: фоновый электролит 1 М HCl, потенциал электролиза –1 В, скорость изменения потенциала 0.06 В/с. Предел обнаружения платины по площади под пиком селективного электроокисления свинца из ИМС PtPb и родия по площади под пиком селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh оценивали по 3σ-критерию с применением уравнения [19]:

$$c_{min,Rh} = 3s_{хол}/tg\theta = 3 \times 0.02/14 = 0.0043 \text{ мг/л},$$

$$c_{min,Pt} = 3s_{хол}/tg\theta = 3 \times 0.02/0.04 = 1.5 \text{ мг/л},$$

где tgθ – тангенс угла наклона градуировочной прямой, $s_{хол}$ – стандартное отклонение холостого опыта (0.02).

Правильность определений проверяли методом введено–найдено. Результаты приведены в табл. 1.

В будущем авторы планируют получить результаты ИВ-определения платины и родия в минеральном сырье или продуктах переработки минерального сырья по пикам селективного электроокисления свинца из электролитического осадка свинец–платина–родий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Вельский Н.К.* Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. С. 613.
2. *Бимиш Ф.* Аналитическая химия благородных металлов. М.: Мир, 1969. Ч. 1. С. 297.
3. *Harris F.M., Ltngton J.B., Farrell F.* Spectrographic determination of gold and platinum metals in geologials by fire-assay preconcentration // Talanta. 1978. V. 25. P. 257.
4. *Юделевич И.Г., Старцева Е.А., Гордеев Г.А.* Атомно-абсорбционные методы определения платиновых металлов // Заводск. лаборатория. 1982. Т. 48. № 8. С. 23.
5. *Колпакова Н.А., Шифрис Б.С., Швец Л.А., Кропоткина С.В.* Определение платиновых металлов и золота методом инверсионной вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 10. С. 1910.
6. *Торгов В.Г., Корда Т.М., Демидова М.Г., Гуськова Е.А., Бухбиндер Г.Л.* Экстракционно-реэкстракционное концентрирование в системе на основе *n*-алкиланилина и сульфидов нефти для определения платиновых металлов и золота методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 9. С. 901.
7. *Torgov V.G., Korda T.M., Demidova M.G., Gus'kova E.A., Bukhbinder G.L.* ICP AES determination of platinum group elements and gold in collective extract and strip product solution in analysis of geological samples // J. Anal. At. Spectrom. 2009. V. 24. P. 1551.
8. *Tanaka S., Yoshida H.* Stripping voltammetry of silver(I) with a carbonpaste electrode modified with thiacrown compounds // Talanta. 1989. V. 36. № 10. P. 1044.
9. *Колпакова Н.А., Борисова Н.В., Невоструев В.А.* Природа положительного анодного пика тока на вольтамперной кривой в инверсионной вольтамперометрии бинарных систем платина–металл // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 8. С. 835.
10. *Галкин П.С., Новожилов И.Н.* Формирование аналитического сигнала платины в методе анодной вольтамперометрии на электродах из композиционного углеродного материала и углеродного волокна / Материалы IX науч. конф. “Аналитика Сибири и Дальнего Востока”. 2012. С. 95.
11. *Попов Г.Н., Пнев В.В.,Захаров М.С.* Опреледение родия методом инверсионной вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. № 12. С. 2456.
12. *Ustinova E.M., Gorchakov E.V., Kolpakova N.A.* Anodic stripping determination of Pt(IV) based on the anodic oxidation of In from electrochemically deposited Pt–In alloy phases // J. Solid State Electrochem. 2012. V. 16. № 7. С. 2455.
13. *Колпакова Н.А., Немова В.В., Стромберг А.Г.* Возможность применения метода пленочной полярографии с накоплением для определения платины // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 21. № 6. С. 1217.
14. *Kolpakova N.A., Oskina Y.A., Sabitova J.K* Determination of Rh(III) by stripping voltammetry on a graphite electrode modified with lead // J. Solid State Electrochem. 2018. V. 22. № 6. С.1933.

15. *Брайнина Х.З., Нейман Е.Я.* Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия, 1982. С. 260.

16. *Егошина А.В.* Определение содержаний платины и родия методом калибровочной прямой / Материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга. Томск, 21–24 сентября 2020 г. Томск: ТПУ, 2020. С. 256.

17. *Коваленко Н.Л., Белоусов О.В., Дорохова Л.И., Жарков С.М.* Исследование укрупнения Pd- и Rh-чернеи и механизма образования твердых растворов в реакциях цементации// Журн. неорг. химии. 1995. Т. 40. № 4. С. 678.

18. *Коваленко Н.Л., Белоусов О.В.*, *Гризан В.Б.* Восстановление хлороплатиноводородной кислоты родиевой чернью при 180°С // Журн. неорг. химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1134.

19. *Смагунова А.Н., Карпукова О.М.* Методы математической статистики в аналитической химии. Ростов-на-Дону: Феникс, 2012. С. 348.