



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 3885

(13) U

(51) 7 G01N33/20

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИЛУЧЕННЯ РУТЕНІЮ (III)

1

2

(21) 20040402796

(22) 15.04.2004

(24) 15.12.2004

(46) 15.12.2004, Бюл. №12, 2004р.

(72) Шевчук Іван Олексійович, Симонова Тамара
Миколаївна, Гонтар Олена Сергіївна

(73) ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Спосіб вилучення рутенію (III), що включає
його екстракцію з роданідних розчинів з подаль-

шим фотометричним визначенням в органічній фазі, який **відрізняється** тим, що екстракцію здійснюють в присутності сульфату амонію при його концентрації 1,3-3,2 моль/дм³, а як екстрагент використовують або етиловий, або ізопропіловий спирт, або поліетиленгліколь, або ацетон при співвідношенні водної і органічної фаз 3:1.

Корисна модель відноситься до аналітичної хімії та може бути використана для екстракційно-фотометричного визначення рутенію, а також для відділення його від платинових і супутніх металів.

Для визначення мікрокількостей рутенію (III) застосовують екстракцію його роданідних комплексів метилізобутилкетонем, трибутилфосфатом, алкіламінами, поліуретановою піною та ін. [1-4]. Недоліком цих методів є використання дорогих і токсичних екстрагентів, багатостадійність процесів екстракції, недостатня чутливість, неповнота вилучення, а в випадку поліуретанової піни - тривалість вилучення [2].

Найбільш близьким за технічною сутністю і результатом, який досягається, до запропонованого є метод вилучення рутенію (III), який включає екстракцію роданідних комплексів рутенію метилізобутилкетонем [3].

Метод ґрунтується на вилученні роданідного комплексу рутенію метилізобутилкетонем з наступним фотометричним визначенням його в органічній фазі після попереднього відділення паладію у вигляді піридинроданіду. Метод вимагає двохстадійної екстракції рутенію (III) метилізобутилкетонем, межа виявлення складає 1,2мкг/см³.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу вилучення рутенію, в якому за рахунок виключення токсичного та дорогого органічного розчинника метилізобутилкетону спрощується процес, поліпшуються умови праці, підвищу-

ється ступінь вилучення, чутливість визначення рутенію (III) та економічність методу.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі вилучення рутенію (III), який включає його екстракцію з роданідних розчинів з подальшим фотометричним визначенням рутенію в органічній фазі, згідно з корисною моделлю, екстракцію здійснюють в присутності сульфату амонію при його концентрації 1,3-3,2моль/дм³, а як екстрагент використовують або етиловий, або ізопропіловий спирти, або поліетиленгліколь, або ацетон при співвідношенні водної і органічної фаз 3:1. Роданідний комплекс рутенію (III) екстрагується цими екстрагентами на 99-100%. Для водорозчинних екстрагентів за рахунок абсолютного концентрування ($A_{\text{водн.ф.}}=281$) підвищується чутливість екстракційно-фотометричного визначення рутенію (III) в порівнянні з прототипом в 4 рази. При використанні ацетону спостерігається збільшення поглинання в порівнянні з іншими екстрагентами (табл.1).

Приклад 1

В ділильну воронку місткістю 250см³ вміщують аналізований розчин, який містить 0,1мг рутенію (III), різні кількості розчину сульфату амонію, доводять об'єм дистильованою водою до 15 см³ та добре перемішують. Потім додають 5см³ ізопропілового спирту. Екстрагують на протязі 2хв. Результати досліджень залежності розділення фаз від концентрації сульфату амонію в водній фазі

(13) U

(11) 3885

(19) UA

подані в табл.2. Швидке та чітке розділення фаз спостерігається при концентрації сульфату амонію 1,3-3,2моль/дм³. Верхня концентраційна межа обумовлена розчинністю сульфату амонію у воді. При концентрації сульфату амонію менше 1,3моль/дм³ розділення фаз не спостерігається.

Результати досліджень по вибору оптимальних умов розшарування водної та органічної фаз у залежності від їх об'ємного співвідношення подані в табл. 3. Видно, що оптимальним є співвідношення 3:1, при якому об'єм органічної фази відповідає об'ємові ізопропілового спирту, який вводиться. При співвідношенні фаз менше 3:1 спостерігається добре розділення фаз, але об'єм органічної фази більше об'єму спирту, який вводиться. При співвідношенні фаз більше 3:1 також спостерігається добре розділення фаз, але об'єм органічної фази менше об'єму спирту, який вводиться.

Встановлено, що для досягнення екстракційної рівноваги потрібно 2 хв. (табл. 4).

Приклад 2

Подібно до прикладу 1 для етилового спирту, або поліетиленгліколю, або ацетону результати досліджень залежності розділення фаз від концентрації сульфату амонію в водній фазі та по вибору оптимальних умов розшарування водної та органічної фаз у залежності від їх об'ємного співвідношення мають такі ж значення.

Приклад 3

До визначеного об'єму стандартного розчину рутенію (III) додають змінні кількості роданіду калію, розчином гідроксиду натрію (2моль/дм³) встановлюють pH=2 (контроль за універсальним індикаторним папером). Розчин нагрівають на водяній бані на протязі 6хв., охолоджують і кількісно переносять у мірну колбу місткістю 25см³, доводять об'єм дистильованою водою та перемішують.

В ділильну воронку місткістю 250см³ вміщують аналізований розчин, який містить 0,1мг рутенію (III), 12,5см³ розчину сульфату амонію (3,8моль/дм³), перемішують, додають по краплям розчин соляної кислоти (1:3) до pH=2, додають 5см³ ізопропілового спирту та екстрагують на протязі 2хв. Після розділення фаз нижній водний шар відділяють. Органічну фазу фільтрують в кювету товщиною 1см. Вимірюють оптичну густину розчину при $\lambda = 590$ нм. Ступінь вилучення рутенію (III) в залежності від концентрації роданід-іонів у водній фазі подана в табл.5. Максимальне вилучення рутенію (III) спостерігається при концентрації 0,1-1,0моль/дм³.

Для утворення роданідних комплексів рутенію (III) підтримують значення pH=2 [4]. Після утворення комплексів концентрацію соляної кислоти мож-

на змінювати в широких межах (від 0,1 до 2,0 моль/дм³ для водної фази), при цьому спостерігається повне вилучення роданідних комплексів рутенію (III) водорозчинними екстрагентами.

Результати проведених досліджень покладено в основу розробки екстракційно-фотометричного визначення рутенію в вигляді роданідного комплексу з водорозчинними екстрагентами.

Приклад 4

В ділильну воронку місткістю 250см³ вміщують аналізований розчин, який містить 0,1мг рутенію (III), 12,5см³ розчину сульфату амонію (3,8моль/дм³), перемішують, додають по краплям розчин соляної кислоти (1:3) до pH=2, додають 5см³ ізопропілового спирту. Екстрагують на протязі 2хв., що достатньо для досягнення екстракційної рівноваги. Після розділення фаз нижній водний шар відділяють. Органічну фазу фільтрують в кювету товщиною 1см. Вимірюють оптичну густину розчину при $\lambda = 590$ нм. Прямолинійна залежність дотримується в інтервалі концентрацій рутенію (III) в водній фазі 0,3-10мкг/см³.

В вивчених умовах скандій (III), церій (III), цирконій (IV), гафній (IV) не екстрагуються, тому що в водних розчинах утворюються високозарядні ацидокомплекси $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Ce}(\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{SO}_4)_4]^{4-}$, $[\text{Hf}(\text{SO}_4)_4]^{4-}$ та в зв'язку з просторовими ускладненнями при утворенні асоціата. В концентрованих сульфатних розчинах є можливість відділення рутенію (III) від родію (III). Атомно-абсорбційним методом встановлено, що менше 10% родію екстрагується в органічну фазу. В цих умовах паладій (II), родій (III), платина (II) не заважають екстракційно-фотометричному визначенню рутенію. Вплив заліза (III), яке заважає, усувається додаванням фториду натрію.

Правильність розробленої методики аналізу оцінена методом "введено-знайдено" на штучній суміші, яка містить платину (II), паладій (II), нікель (II) та ін. (табл.6).

Приклад 5

Подібно до прикладу 4, тільки в якості екстрагенту використовують етиловий спирт або поліетиленгліколь. Результати досліджень мають такі ж значення.

Таким чином, запропонований спосіб дозволяє виключити застосування дорогого та токсичного екстрагента, при цьому підвищується ступінь вилучення та чутливість визначення рутенію (III), покращуються умови праці за рахунок використання малотоксичних екстрагентів. Спосіб може бути використаний для екстракційно-фотометричного визначення рутенію (III).

Таблиця 1

Екстракція роданідних комплексів рутенію (III) водорозчинними екстрагентами. $C(\text{Ru}^{3+}) = 10^{-4}$ моль/дм³

Екстрагент	Етиловий спирт	Ізопропіловий спирт	Ацетон	Поліетилен-гліколь
А-оптична густина	0,727	0,793	0,840	0,759

Таблиця 2

Вплив концентрації сульфату амонію в водній фазі на розділення фаз

Концентрація (NH ₄) ₂ SO ₄ , моль/дм ³	0,5	0,75	1,0	1,3	1,5	2,5	3,2
Розділення фаз	Розділення немає	Розділення немає	Розділення немає	Розділення добре	Розділення добре	Розділення добре	Розділення добре

Таблиця 3

Вплив об'ємного співвідношення водної та органічної фаз на їх розділення

V _{водн.} :V _{орг}	10:1	8:1	6:1	4:1	3,5:1	3:1	2,7:1	2:1	1:1
Розділення фаз	Розділення добре. Об'єм органічної фази менше об'єму спирту, який вво- диться	Розділення добре. Об'єм органічної фази менше об'єму спирту, який вво- диться	Розділення добре. Об'єм органічної фази менше об'єму спирту, який вво- диться	Розділення добре. Об'єм органічної фази більше об'єму спирту, який вво- диться	Розділення добре. Об'єм органічної фази більше об'єму спирту, який вво- диться	Розділення добре. Об'єм органічної фази від- повідає об'ємові спирту, який вво- диться	Розділення добре. Об'єм ор- ганічної фази більше об'єму спирту, який вво- диться	Розділення добре. Об'єм ор- ганічної фази більше об'єму спирту, який вво- диться	Розділення добре. Об'єм ор- ганічної фази більше об'єму спирту, який вво- диться

Таблиця 4

Залежність оптичної густини розчину екстрагенту від часу екстракції. C(Ru³⁺)=10⁻⁴ моль/дм³

Час контакту фаз, хв.	0,5	1,0	2,0	5,0
A-оптична густина	0,77	0,76	0,79	0,77

Таблиця 5

Вплив концентрації роданід-іонів у водній фазі на ступінь вилучення рутенію (III) ізопропіловим спиртом

Концентрація KSCN, моль/дм ³	0,0005	0,001	0,002	0,003	0,005	0,1	0,4	1,0
R, %	Комплекс не утворюється	37	51	56	75	100	100	100

Таблиця 6

Правильність екстракційно-фотометричного визначення рутенію (III) ізопропіловим спиртом (n=5, P=0,95)

Введено, мг/дм	Знайдено (с ± δ), мг/дм	S _r
0,020	0,021 ± 0,001	0,027

Джерела інформації

1. Аналитическая химия платиновых металлов/ Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И. В., Федоренко Н.В. и др. - М.: Наука, 1972.-С.415-417.

2. Al-Bazi S.J., Chow A. Extraction of ruthenium thiocyanate and its separation from rhodium by polyurethane foam// Talanta.- 1984.-Vol.3L.-No3.-P.189-193.

3. Аналитическая химия благородных металлов/ Бимиш Ф.- М.: Мир, 1969.- 4.1. -С.109-111 (прототип).

4. Бакырджиева В.К., Иванов Н.А. Экстракция тиоцианатных комплексов рутенія ди(2-этилгексил)амином и ее аналитическое применение// Журн. аналит. химии. - 1989. - Т.44. - Вып. 5. - С.899-905.