

Библиографический список

1. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на одно-родных поверхностях. М.: Химия, 1975.
2. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986.
3. Суслов И.А., Руденко Б.А., Арзамасцев А.П. // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 2. С. 328.
4. Burkhard J., Vais J., Vodicka S., Landa S. // J. Chromatogr. 1969. V. 42. P. 207.
5. Hala S., Eyem J., Burkhard J., Landa S. // J. Chromatogr. Sci. 1970. V. 8. P. 203.
6. Ianku J., Polp M. // J. Chromatogr. 1974. V. 89. P. 319.
7. Kalashnikova E.V., Kiselev A.V., Petrova R.S., Shcherbakova K.D., Poshkus D.P. // Chromatographia, 1979. V. 12. № 12. P. 799-802.
8. Вигдергауз М.С. // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. № 10. С. 2036.
9. Вигдергауз М.С., Петрова Е.И. // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. № 8. С. 1476.
10. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.

*С.С.ШТЫКОВА, А.П.ГУМЕНЮК, С.П.МУШТАКОВА**
Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского

ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РОДИЯ В РАСТВОРЕ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФЕРЕЗА

Введение

Платиновые металлы, в том числе и родий, вследствие значительной склонности к комплексообразованию, могут существовать в растворе в виде нескольких комплексных форм. Такие формы определяют многие химические свойства родия, в частности, его каталитическую активность в аналитических реакциях. Соотношение и тип одновременно существующих комплексных частиц зависят от ряда факторов: кислотности среды и природы аниона кислоты, концентрации родия, температуры и др. Среди множества комплексных соединений родия наибольшее значение имеют хлоридные комплексы. В связи с этим в течение нескольких десятилетий они интенсивно изучались методами полярографии, спектрофотометрии, потенциометрии, ионообменной хроматографии, ионофореза на бумаге [1]. Анализ

* © Штыкова С.С., Гуменюк А.П., Муштакова С.П., 1999

публикаций показывает, что результаты, полученные разными авторами, не всегда согласуются между собой, что затрудняет как оценку природы образуемых родием в растворе частиц, так и существующих между ними равновесий.

Особенностью работ, выполненных в последние годы, является поиск связи между каталитической активностью родия в конкретной индикаторной реакции и его химическим состоянием в растворе [2,3].

Однозначно выявить количество существующих в растворе частиц не всегда возможно. Полезен метод, который бы сочетал разделение с последующей идентификацией отдельных химических форм. Наиболее пригодным для решения поставленной задачи является быстро развивающийся в последние годы метод капиллярного электрофореза (КЭФ), характеризующийся высокой скоростью анализа, эффективностью и простотой выполнения эксперимента. Недостатком метода на данный момент является невысокая концентрационная чувствительность фотометрического способа детектирования, в связи с чем требуются достаточно высокие концентрации исследуемых веществ. Немногочисленные работы, связанные с использованием КЭФ, посвящены проблемам разделения платиновых элементов и лишь в некоторых случаях проводился анализ форм соединений [4].

В настоящей работе сделана попытка применения метода КЭФ для изучения состояния концентрированных растворов родия, приготовленных на основе 0.1 М раствора хлороводородной кислоты и поиска оптимальных условий разделения и определения отдельных форм, существующих в растворе.

Экспериментальная часть

В работе использовали раствор родия (III) с концентрацией 1.03 мг/мл в 0.1 М HCl. Рабочие растворы родия получали разбавлением стандартных растворов водой.

Растворы электролитов, используемые в качестве среды в КЭФ, готовили смешением растворов кислоты и соли в определенных соотношениях, позволяющих достигать необходимого значения pH и ионной силы. Для этой цели применяли хлориды калия, натрия, аммония (ОСЧ и ХЧ) и перекристаллизованную соль дигидрофосфата калия (ЧДА). Исходные растворы указанных солей имели концентрацию 0.20 М. Раствор фосфорной кислоты получали разбавлением концентрированной кислоты плотностью 1.711 (ХЧ), до концентрации 0.30 М, значение которой уточняли титриметрическим методом. Хлороводородную кислоту концентрации 0.10 М готовили из фиксаля. Для приготовления всех растворов использовали бидистиллированную воду.

Кислотность растворов контролировали на иономере И-130. Электрофоретическое разделение проводили на установке НР-3Д со спектрофотометрическим детектором на диодной матрице фирмы Hewlett Packard. Использовали немодифицированный капилляр диаметром 50 мкм, общей длиной 64.5 см, длина до детекторного окна составляла 56 см. Напряжение между электродами составляло 30 кВ, параметры гидродинамического ввода образца: 125 мбар-сек, температура термостатирования капилляра 25°C. Соединения родия детектировали при $\lambda=215$ нм. В качестве маркера использовали ацетон ($\lambda=262$ нм).

После каждого анализа капилляр промывался рабочим буферным раствором. В случае смены буферного раствора капилляр дополнительно промывался 0.1 н раствором натриевой щелочи, водой и используемым в дальнейшем буфером.

Результаты и их обсуждение

В основе метода КЭФ лежит принцип классического электрофореза, а именно: разделение осуществляется вследствие различной подвижности заряженных частиц. Благодаря усовершенствованию аппаратуры стала возможна принципиальная модификация метода, приведшая к появлению КЭФ. Для него характерны следующие особенности:

- разделение проводится в капилляре, диаметр которого варьируется в пределах 25-150 мкм, объем проб – нанолитры;
- возможна работа с полями высокой напряженности 100-500 В/см (максимальное напряжение до 30 кВ);
- значительно уменьшен джоулев разогрев (он являлся важным ограничением в классическом электрофорезе), что и дало возможность применения высоких напряжений;
- наиболее распространен спектрофотометрический способ детектирования, который производится непосредственно в капилляре (что исключает вклады в размывание зон мертвых объемов и диффузий);
- высокая эффективность разделения (число теоретических тарелок достигает значений 10^5 - 10^6). В качестве примера можно привести работу [5], где менее чем за 5 минут было разделено 30 ионов;
- простота выполнения эксперимента.

Время миграции заряженных веществ в КЭФ определяется двумя параметрами: электрофоретической подвижностью частицы μ_{ep} и электроосмотическим потоком (ЭОП) μ_{eo} . Последний представляет собой течение буфера в капилляре под действием электрического поля и определяет время

выхода незаряженных молекул. ЭОП упрощенно описывается с помощью уравнения:

$$U = (\epsilon E \xi) / 4\pi\eta .$$

Как видно из формулы, величина ЭОП пропорциональна диэлектрической проницаемости ϵ , напряженности приложенного поля E и количеству зарядов на стенке капилляра или возникающему при этом ξ – потенциалу и обратно пропорциональна вязкости электролита η [6]. В большинстве случаев ЭОП накладывается на перемещение ионов

$$\mu_a = \mu_{co} + \mu_{ep} ,$$

где μ_a – кажущаяся подвижность заряженной частицы.

Нейтральные соединения перемещаются в КЭФ с одинаковой скоростью, равной скорости ЭОП, и не могут быть разделены. Определить существование незаряженных молекул в системе можно, сравнивая время миграции неизвестного вещества и время миграции специально введенного известного нейтрального соединения (маркера).

В зависимости от молярности HCl родий может образовывать комплексы состава от $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ до $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ с множеством промежуточных аквахлоросоединений. Известно, что в среде 0.1 М HCl доминирующее количество родия существует в виде нейтрального комплекса $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$ [7]. Анализ раствора родия, приготовленного на 0.1 М HCl, требовал решения следующих задач:

- выбор способа детектирования (прямого или косвенного) в КЭФ;
- определение количества существующих в растворе форм и знака заряда каждой из них;
- идентификации полученных форм, которую можно проводить по времени миграции и при использовании спектральных данных;
- изучение влияния некоторых факторов (рН, ионной силы) с целью оптимизации условий анализа.

Наличие максимумов поглощения хлоридных комплексов родия в УФ-области спектра (и видимой) (табл. 1) позволило применить прямое детектирование, т.е. непосредственно измерять поглощение света определяемым ионом. Однако видимую область мы не могли использовать по причине небольших величин молярных коэффициентов поглощения соединений. Немаловажную роль здесь сыграла значительная длина оптического пути (50 мкм). Детектирование проводилось в УФ-области спектра, что приводило к затруднениям при идентификации форм, поскольку различия в значениях длин волн максимумов поглощения незначительны (4 столбец в табл. 1).

Значения длин волн максимумов поглощения хлоридных комплексов родия [8]

КОМПЛЕКС	$\lambda_{\text{МАКС}}$, НМ	$\lambda_{\text{МАКС}}$, НМ	$\lambda_{\text{МАКС}}$, НМ
$[\text{RhCl}_6]^{3-}$	514	407	253
$[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$	503	398	242
$[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	489	385	223
$[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	469	369	223
$[\text{RhCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	446	348	220

Анализ раствора родия методом КЭФ проводили в кислых средах вследствие того, что применение буферов с большим значением рН могло способствовать гидролитическим процессам замещения во внутренней координационной сфере комплексов.

На рис. 1 нами представлены электрофореграммы раствора родия, приготовленного на 0.1 М НСl. Как видно из рис. 1, время миграции одной из форм очень близко к времени выхода маркера (аcetона), в связи с чем детектируемое соединение можно отнести к нейтральному. Анализ маркера проводился отдельно от раствора родия. При получении электрофореграммы смеси родия и аcetона был получен те же времена выхода, что и в случае раздельного анализа, но изменялись количественные величины площадей пиков. Последнее недопустимо при дальнейшей оценке соотношения форм родия в растворе. Поскольку детектирование проводилось спектрофотометрическим методом, для идентификации можно было использовать не только время миграции, но и спектры поглощения отдельных форм.

Согласно [8], частица $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$ имеет максимумы поглощения равные 201 и 223 нм. Полученные нами $\lambda_{\text{макс}}=198$ и $\lambda_{\text{макс}}=226$ нм являются дополнительным подтверждением присутствия нейтральной формы $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$ в растворе 0.1 М хлороводородной кислоты. Помимо доминирующего нейтрального соединения родия в растворе обнаружены положительно и отрицательно заряженные комплексные частицы, предположительно имеющие состав: $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$. Положительная частица детектируется в одном эксперименте с нейтральной формой, причем значительно раньше (рис. 1).

Установлено, что в одном эксперименте, не меняя полярности электродов, не удастся получить электрофореграмму одновременно всех форм. Поэтому детектирование отрицательно заряженных форм родия возможно только при смене полярности электродов. Полученные результаты

показали, что отрицательные формы присутствуют в растворе в очень незначительных количествах.

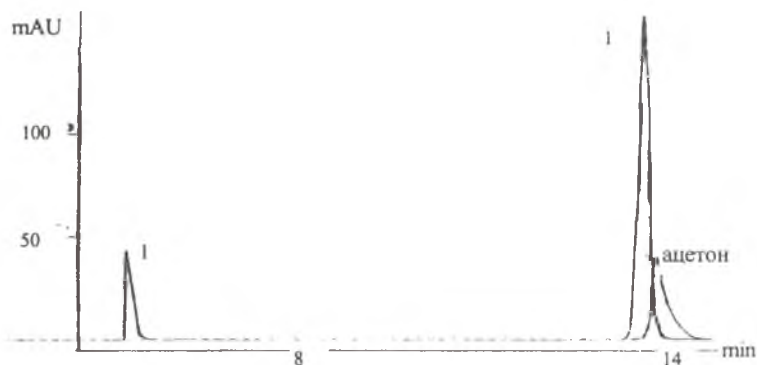


Рис. 1. Электрофореграммы растворов родия и ацетона: $c(\text{Rh})=0.515$ мг/мл, фосфатный буфер, $\text{pH}=3.8$, $I=10$ мМ, напряжение $+30$ кВ. Пики 1 и 1' соответствуют формам $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$.

ЭОП, как упоминалось выше, зависит от ξ – потенциала, который определяется в свою очередь такими важными параметрами, как pH и ионной силой. С целью оптимизации условий определения форм родия нами была рассмотрена зависимость экспериментальных данных от указанных величин. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Влияние pH и ионной силы на величину тока и подвижность частиц
Напряжение $+30$ кВ, $t_{\text{кпл}}=25^0$ С, буфер фосфатный ($\text{H}_3\text{PO}_4+\text{KH}_2\text{PO}_4$)**

Ионная сила, мМ	pH	Ток, мкА	$(\mu_a \cdot 10^4)$, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$	$(\mu_{\text{ep}} \cdot 10^4)$, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$	$(\mu_{\infty} \cdot 10^4)$, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$	Число измерений
50	2.0	72	2,7	2,2	0,57	3
	2,5	57	2,6	2,1	0,50	5
	3,4	48	2,5	2,0	0,53	7
10	2,6	16	3,5	2,2	1,3	5
	2,8	12	3,4	2,2	1,3	9
	3,8	8,5	3,4	2,1	1,3	7

Примечания: μ_a – кажущаяся подвижность $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$; μ_{ep} – электрофоретическая подвижность $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$; μ_{∞} – подвижность электроосмотического потока (ацетона, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$).

Вычисление μ_a и μ_{co} проводили по формуле: $\mu = l/V \cdot t$, где l – длина капилляра до детектора, см; L – общая длина капилляра, см; V – напряжение, В; t – время миграции, с.

Как видно из табл. 2 (столбец 5), электрофоретическая подвижность $[Rh(H_2O)_4Cl_2]^+$ постоянна и не зависит от pH и ионной силы. Это соответствует теории, т.к. μ_{ep} определяется зарядом и размером самой частицы. Меняющейся величиной является кажущаяся подвижность положительно заряженной формы родия μ_a . Увеличение ее с уменьшением ионной силы (табл. 2, столбец 4) связано с ростом ЭОП. Это увеличение незначительно в кислых средах, поскольку особенностью выполнения эксперимента при $pH < 4$ является небольшая величина ЭОП (столбец 6) по сравнению с μ_{ep} (столбец 5) (различие достигает 2.7 и 5.2 раза при 10 и 50 мМ соответственно). Изменение ЭОП в 2.5 раза при увеличении ионной силы является следствием сжатия двойного электрического слоя, связанного с ростом концентрации электролита, и, следовательно, уменьшения величины ξ – потенциала. Следует отметить, что влияние pH при одном и том же значении ионной силы на результат анализа в нашем случае незначительно по сравнению с варьированием самой ионной силы. Из всего сказанного можно заключить, что наиболее оптимальной средой для анализа положительных и нейтральных форм родия с точки зрения экспрессности является фосфатный буфер с ионной силой 10 мМ и значением pH 3.8. Положительной стороной здесь также является небольшая величина силы тока, что позволяет практически избежать джоулева разогрева в капилляре. Так, например, в анализе при pH 2.0 увеличение силы тока к концу анализа достигает в среднем 18%, а при pH 1.7 – 100%. Проводить разделение при высоких ионных силах (>50 мМ) и в кислых средах (pH < 2.5), в принципе, нежелательно не только из-за значительного джоулева разогрева, но и вследствие увеличения времени анализа. В этой области pH может происходить полная протонизация поверхностных силанольных групп капилляра и исчезать ЭОП. Данное явление в нашем случае выгодно лишь при анализе отрицательно заряженных частиц при смене полярности электродов, поскольку ЭОП, если он существует, получается противоположно направленным и увеличивает тем самым время миграции.

Выводы

Показана возможность успешного применения КЭФ для анализа форм состояния родия на примере раствора родия, приготовленного на децимолярной хлороводородной кислоте. С использованием прямого способа детектирования установлено, что в указанном растворе одновременно

существуют три частицы родия, предположительно отвечающие составу: $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$, среди которых преобладает нейтральная форма (более 50%). Последний факт согласуется с имеющимися литературными данными. Оптимизированы условия разделения положительных и нейтральных форм: фосфатный буфер рН 4, ионная сила 10 мМ, напряжение +30 кВ. Использование значений рН < 2 нецелесообразно вследствие значительных величин силы тока и джоулева разогрева.

Авторы работы выражают искреннюю признательность НИИ Саратовского ВВУХЗ за предоставленную возможность выполнения эксперимента с использованием установки капиллярного электрофореза.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-03-32560).

Библиографический список

1. Прокофьева И.В., Федоренко Н.В. Комплексные хлориды платиновых металлов в растворах // Журн. неорг. химии. 1968. Т. 23. № 5. С. 1349-1350.
2. Хомутова Е.Г., Рысев А.П., Соломонов В.А., Федорина Л.И. Каталитическая активность разбавленных растворов $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ при кинетическом определении родия // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 8. С. 854-856.
3. Федорина Л.И., Хомутова Е.Г., Рысев А.П. Каталитическая активность растворов родия в реакциях окисления азокрасителей периодатом натрия // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 8. С. 853-857.
4. Michelle J. Thornton, James S. Fritz. Separation of inorganic anions in acidic solution by capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A. 1997. V. 770. P. 301-310.
5. Jones W.R., Jandik P. Controlled changes of selectivity in the separation of ions by capillary electrophoresis // J. Chromatogr. 1991. V. 546. P. 445-458.
6. Руководство по капиллярному электрофорезу / Под ред. А.М.Волощука. М.: 1996. С. 17.
7. Бурков К.А., Бусько Е.А., Калинин С.К., Лилич Л.С. О состоянии хлорида родия в водных растворах // Изв. СО АН СССР. 1970. Вып. 4. № 9. С. 18-20.
8. Blasius E., Preetz W. Hochspannungionophoretische Trennung der Aquound Hydrochlorokomplexe von Rh(III), Ir(III) und Pt(IV) // Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chem. 1965. Bd. 335, H. 1-2. S. 15.