

Анализ вещества

УДК 543.6:546

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДИЯ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ КАТАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПО РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФАРСАЗЕНА ПЕРИОДАТОМ

© Е. Г. Хомутова¹, Ф. Н. Карачевцев², П. В. Якимович², Л. П. Житенко³*Статья поступила 29 января 2016 г.*

Предложена методика вскрытия проб и определения родия в объектах окружающей среды каталитическим методом по реакции окисления сульфарсазена периодатом. Правильность результатов подтверждена определением родия методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Установлено, что содержание родия в пробах уличной пыли г. Москвы составляет 0,01 – 0,04 г/т в зависимости от места отбора пробы. Стандартное отклонение повторяемости результатов определения родия не превышает 0,05.

Ключевые слова: родий; кинетический каталитический метод анализа; городская окружающая среда.

В последние годы наблюдается тенденция к увеличению содержания металлов платиновой группы (МПГ) в объектах окружающей среды (воздух, почва, дорожная пыль и т.д.) главным образом из-за массового выделения МПГ в окружающую среду с выхлопными газами автомобилей, использующих катализаторы дожигания топлива на основе Pt, Pd, Rh [1, 2]. Токсическое воздействие МПГ на живые организмы, включая человека, вследствие этого явления отмечено в ряде работ [1, 3].

В табл. 1 приведены результаты исследований последних лет по содержанию родия в дорожной пыли и вблизи автомобильных дорог крупных городов.

Определение родия в объектах окружающей среды является сложной задачей, поскольку его низкое

содержание и сложный состав основы пробы вызывают трудности при разложении образцов и обуславливают необходимость предварительного концентрирования. Кроме того, отсутствуют адекватные стандартные образцы состава, что осложняет контроль правильности результатов. При определении низких содержаний родия в объектах окружающей среды используют такие высокочувствительные методы, как ИСП-МС, ИСП-АЭС, ЭТААС, кинетические и электрохимические [3, 9]. Методы растворения проб объектов окружающей среды приведены в обзорах [3, 11, 12 и 14], однако вскрытие пылей автодорог для определения родия в литературе подробно не описано. Имеется только упоминание, что для этого используют классические приемы растворения анализируемых образцов в кислотах или смесях кислот в открытых системах или в автоклавах.

Настоящая статья посвящена разработке методики вскрытия дорожной пыли и определения родия в этих объектах каталитическим методом по реакции окисле-

¹ МТУ МИТХТ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия; e-mail: khomutova@mail.ru

² Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия.

³ Гохран России при министерстве финансов России, Москва, Россия.

Таблица 1. Содержание родия в объектах окружающей среды вблизи автомобильных дорог

Объект исследования	Место отбора пробы	Содержание родия, г/т	Литература
Дорожная пыль	Индия, Хайдарабад	0,014	[4]
Дорожная пыль на трассах с интенсивным движением	США, Хьюстон (штат Техас): в тоннеле в открытом пространстве	0,20 0,008	[5]
Дорожная пыль	Южный Китай, автомобильные дороги в дельте Жемчужной реки	0,029	[6]
Дорожная пыль	Китай, Пекин	0,010	[7]
Почва вблизи трасс с интенсивным движением	Бразилия, Сан-Паоло	0,045	[8]

ния сульфарсазена периодатом калия в проточно-инжекционной системе. Среди известных каталитических методов это один из наиболее чувствительных и селективных методов определения родия [10].

Кинетическое определение проводили с применением проточно-инжекционного анализатора «ПИАКОН-30» с фотометрическим детектором со светодиодом $\lambda = 460$ нм [10]. Исходный раствор гексахлорородиата калия $K_3[RhCl_6]$ с концентрацией $2,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л готовили по точной навеске соли. Рабочие растворы гексахлорородиата калия с концентрацией 0,002 – 0,1 мкг/мл получали из исходного, добавляя буферный раствор с pH 9 и выдерживая до измерений 24 ч. Перед измерениями доводили значение pH до 3,6. Буферную смесь (pH 3,6) готовили из 0,8 М H_3PO_4 , 0,8 М CH_3COOH , 0,4 М H_3BO_3 . Значение pH контролировали pH-метром.

В работе использовали H_3PO_4 осч, NaOH и сульфарсазен чда. Остальные реагенты имели квалификацию хч. Концентрации водных растворов периодата калия, периодата натрия и сульфарсазена составляли $1,7 \cdot 10^{-2}$, 0,05 и $8,74 \cdot 10^{-4}$ моль/л соответственно.

Для *масс-спектрометрического определения* использовали масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Thermo Scientific XSERIES 2 ICP-MS при следующих параметрах работы: выходная мощность генератора — 1350 Вт; отраженная мощность — до 10 Вт; тип распылителя — «Opalmist» или аналогичный из тефлона PFA™ с номинальным расходом раствора 0,4 см³/мин; распылительная камера с термоэлектрическим охлаждением до 2 °С; расход потока Ar, дм³/мин: плазмообразующего — 13; вспомогательного — 0,85; распыляющего — 0,8; расход анализируемого раствора — 0,4 см³/мин; глубина отбора плазмы (sample depth) — 180 условных единиц; разрешение — стандартное (низкое) — 0,65 – 0,85 М; число сканирований в одной реплике — 100; время измерения массы изотопа — 10 мс; режим регистрации — сканирование по высотам пиков. Для построения градуировочных зависимостей использовали метод стандартных добавок. Применяли стандартные растворы производства High-Purity Standards, США.

Растворение проб проводили в системе микроволнового разложения MARS6 в тефлоновых (TFM) сосудах EasyPrep Plus (автоклавах) объемом 100 мл.

Отбор проб. Методы отбора и растворения проб объектов окружающей среды подробно описаны в обзорах, например [11, 12]. Надежность результатов анализа таких объектов существенно зависит от предста-

вительности анализируемых проб и возможности их количественного перевода в раствор.

Пробы дорожной пыли отбирали в Москве в местах с различной плотностью дорожного движения при солнечной безветренной погоде: 1) 6-й км МКАД, высокая плотность движения; 2) улица, средняя плотность движения; 3) перекресток, высокая плотность движения; 4) тротуар, 2 м от дороги.

В каждом месте отбирали по 5 точечных проб общей массой 30 г, объединяли, усредняли и полученную объединенную пробу сокращали квартованием до массы 5 г.

Вскрытие проб дорожной пыли. Для выбора оптимального варианта вскрытия проб дорожной пыли исследовали несколько способов (табл. 2).

Способ 1 заключался в растворении навески (0,5 г) пробы пыли в смеси концентрированных соляной и азотной кислот в автоклаве при линейном нагреве до 170 °С в течение 20 мин с контролем верхней границы давления не более 10 бар и дальнейшем удержании при 170 °С в течение 20 мин. После завершения разложения проб автоклав охлаждали в течение 1 ч. После вскрытия автоклава отфильтровывали нерастворившуюся часть пробы и доводили объем отфильтрованного раствора до 100 мл дистиллированной водой.

Способ 2. Навеску пробы (0,5 г) пыли растворяли в смеси концентрированных плавиковой, соляной и азотной кислот в автоклаве по аналогичной способу 1 программе. После вскрытия автоклава доводили объем полученного раствора до 100 мл дистиллированной водой. При использовании данного метода все компоненты пробы полностью переходят в раствор.

Способ 3. Проводили вскрытие без использования автоклава. Навеску (0,5 г) пробы пыли растворяли в концентрированной соляной кислоте при длительном кипячении на плитке с периодическим многократным добавлением раствора пероксида водорода. Мешающее влияние пероксида водорода на результаты определения родия устраняли кипячением растворов в течение 5 – 10 мин. Пробы растворялись не полностью, поэтому полученные растворы фильтровали и доводили их объем до 100 мл дистиллированной водой.

При использовании способа 2 удалось полностью растворить пробу, тогда как в случае первого и третьего способов полного вскрытия проб пыли не происходило — оставались частицы силикатов и резиновая крошка. Однако все три способа подготовки проб обеспечивали количественный перевод родия в рас-

Таблица 2. Режимы вскрытия проб дорожной пыли ($m = 0,5$ г)

Способ вскрытия	Объемы реагентов, мл				Режим растворения
	Вода	HF	HCl	HNO ₃	
1	5	—	5	2,5	В автоклаве 20 мин при 170 °С, 10 бар
2	—	5	5	3	В автоклаве 20 мин при 170 °С, 10 бар
3	—	—	40	6	На плитке 150 мин при 90 – 110 °С

твор (табл. 3). На рисунке представлена схема методики анализа, включающая подготовку проб пыли способом 3 и последующее определение родия каталитическим методом. Эта методика проста в выполнении и не требует использования дорогостоящего оборудования. Представленные данные (см. табл. 3) показывают, что вскрытие по схеме, показанной на рисунке, обеспечивает количественный перевод родия в раствор с погрешностью s_r не более 0,05.

Определение родия проводили каталитическим кинетическим методом по реакции окисления сульфарсазена периодатом [10]. Определению не мешают платина и палладий, которые сопутствуют родию в автомобильных катализаторах, в допустимых избытках: 1000 Pt (II); 50 Pd (II).

После вскрытия родий переводили в устойчивые и каталитически активные формы путем обработки аликвоты пробы смесью концентрированной хлорной кислоты и периодата натрия при нагревании до кипения с упариванием до влажных солей [9, 13]. К полученным влажным солям добавляли буферную смесь (рН = 9,0) и выдерживали 30 мин в защищенном от света месте, что позволяло увеличить каталитическую активность родия в растворе. При рН 5,0 – 9,0 в растворе предположительно преобладают формы $[\text{RhH}_2\text{O}(\text{OH})_5]^{2-}$ и $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$, которые имеют более высокую и постоянную каталитическую активность [13]. Затем значение рН раствора доводили до требуемого для используемой индикаторной реакции (3,6). Дополнительно определили оптимальные условия обработки пробы: соотношение объемов периодата натрия и хлорной кислоты составило 1:1. Установлено, что раствор пробы после обработки дает стабильный в течение 12 – 14 дней аналитический сигнал родия, затем аналитический сигнал начинает уменьшаться.

Градуировочную зависимость получали в диапазоне концентраций 0,002 – 0,0103 мкг/мл родия. Градуировочные растворы родия подвергали тем же процедурам подготовки, что и пробы пыли.

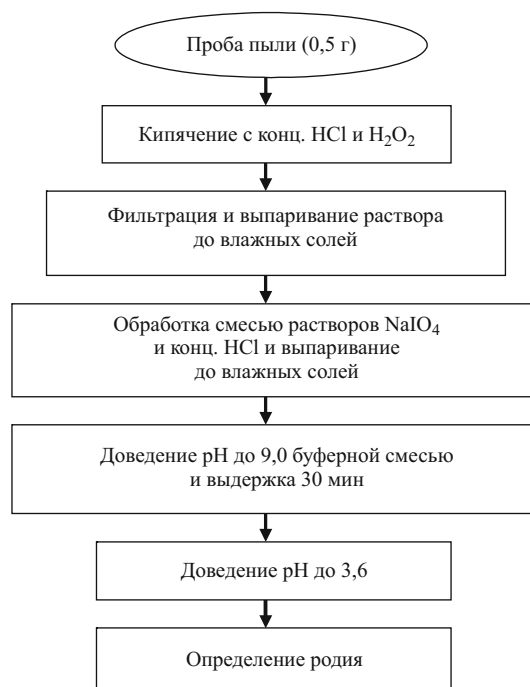


Схема подготовки проб пыли к определению родия каталитическим методом

Для подтверждения правильности результатов, полученных кинетическим методом, растворы, полученные сразу после вскрытия проб способами 1 и 2, анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (см. табл. 3).

Методика определения родия в городской пыли. Навеску проб пыли 0,5 г помещают в термостойкий стакан и растворяют при кипячении в концентрированной соляной кислоте (40 мл), периодически добавляя по каплям раствор пероксида водорода до растворения пробы. Полученный раствор фильтруют, затем упаривают до влажных солей. К полученным влажным солям добавляют 3,5 мл HCl, 2 мл 0,05 М раствора NaIO₄ и снова упаривают до влажных солей. Обработка проб смесью NaIO₄ и HCl позволяет получать растворы с высокой каталитической активностью. До-

Таблица 3. Результаты определения родия в пробах дорожной пыли ($P = 0,95$)

№ пробы и место отбора	Способ вскрытия	Каталитический метод, $n = 5$		МС-ИСП, $n = 3$	
		Найдено, г/г	s_r	Найдено, г/г	s_r
1. МКАД	1	0,040 ± 0,012	0,04	0,040 ± 0,020	0,05
	2	0,042 ± 0,014	0,05	0,042 ± 0,012	0,05
	3	0,040 ± 0,014	0,05	—	—
2. Улица Москвы	1	0,016 ± 0,008	0,02	0,022 ± 0,005	0,04
	2	0,025 ± 0,008	0,02	0,014 ± 0,006	0,05
	3	0,020 ± 0,010	0,03	—	—
3. Перекресток	1	0,025 ± 0,007	0,02	0,026 ± 0,005	0,05
	2	0,020 ± 0,006	0,03	0,011 ± 0,005	0,03
	3	0,014 ± 0,005	0,03	—	—
4. Тротуар	1	0,020 ± 0,004	0,04	0,021 ± 0,005	0,05
	2	0,018 ± 0,005	0,04	0,011 ± 0,006	0,04
	3	0,020 ± 0,005	0,03	—	—

бавлением 8,4 мл буферной смеси доводят значение рН раствора до 9,0 и выдерживают 30 мин в защищенном от света месте. Затем добавляют 1,6 мл буферной смеси с рН = 0,7 для достижения в рабочем растворе рН = 3,6. В полученном растворе определяют Rh по его каталитическому действию в реакции окисления сульфарсазена периодатом калия, как описано в работе [10].

Таким образом, предложена методика вскрытия проб и определения родия в объектах городской окружающей среды (пыли автодорог) каталитическим методом по реакции окисления сульфарсазена периодатом. Правильность результатов, полученных по разработанной методике, подтверждена определением родия методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Содержание родия в уличной пыли Москвы составляет 0,01 – 0,04 г/т в зависимости от места отбора пробы. Стандартное отклонение повторяемости результатов определения родия не превышает 0,05. Предлагаемая методика вскрытия проб пылей по сравнению с растворением пробы в смеси кислот в автоклаве проста в выполнении и оборудовании и при этом не уступает в полноте перевода родия в раствор. Методика может быть использована при комплексном мониторинге качества городской среды не только для кинетического, но и для других методов определения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sobrova P., Zehnalek J., Adam V., et al. The effects on soil/water/plant/animal systems by platinum group elements / *Central European J. Chem.* 2012. Vol. 10. N 5. P. 1369 – 1382.
2. Sen I. S., Peucker-Ehrenbrink B., Geboy N. Complex Anthropogenic Sources of Platinum Group Elements in Aerosols on Cape Cod, USA / *Environ. Sci. Technol.* 2013. Vol. 47. N 18. P. 10188 – 10196.
3. Житенко Л. П., Киселева И. Н., Хомутова Е. Г. Методы исследования техногенного загрязнения окружающей среды металлами платиновой группы (обзор) / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2015. Т. 81. № 3. С. 5 – 11.
4. Ramavati Mathur V., Balaran M., Satyanarayanan S. S., Sawant S. L. Ramesh Anthropogenic platinum, palladium and rhodium concentrations in road dusts from Hyderabad city, India / *Environ. Earth Sci.* 2011. Vol. 62. N 5. P. 1085 – 1098.
5. Spada N., Bozlaker A., Chellam S. Multi-elemental characterization of tunnel and road dusts in Houston, Texas using dynamic reaction cell-quadrupole-inductively coupled plasma-mass spectrometry: Evidence for the release of platinum group and anthropogenic metals from motor vehicles / *Anal. Chim. Acta.* 2012. Vol. 735. P. 1 – 8.
6. Liang Qi, Mei-Fu Zhou, Zheng Zhao, et al. The characteristics of automobile catalyst-derived platinum group elements in road dusts and roadside soils: A case study in the Pearl River Delta region, South China / *Environ. Earth Sci.* 2011. Vol. 64. N 6. P. 1683 – 1692.
7. Bo Gao, Yanke Yu, Huaidong Zhou, Jin Lu. Accumulation and distribution characteristics of platinum group elements in roadside dusts in Beijing, China / *Environ. Toxicol. Chem.* 2012. Vol. 31. N 6. P. 1231 – 1238.
8. Ribeiro A. P., Figueiredo A. M. G., Sarkis J. E. S., et al. First study on anthropogenic Pt, Pd, and Rh levels in soils from major avenues of São Paulo City, Brazil / *Environ. Monitor. Assess.* 2012. Vol. 184. N 12. P. 7373 – 7382.
9. Хомутова Е. Г. Каталитические методы определения платиновых металлов (обзор) / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2013. Т. 79. № 2. С. 3 – 12.
10. Хомутова Е. Г., Останина О. И., Загородникова В. А., Загородникова С. А. Определение родия по реакции окисления сульфарсазе-

на периодатом в режиме проточно-инжекционного анализа / *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. № 11. С. 50 – 53.

11. Balcerzak M. Methods for the determination of platinum group elements in environmental and biological materials: a review / *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2011. Vol. 41. N 3. P. 214 – 235.
12. Кубракова И. В., Никулин А. В., Кошечева И. Я., Тутунник О. А. Платиновые металлы в окружающей среде: содержание, определение, поведение в природных системах / *Химия в интересах устойчивого развития.* 2012. Т. 20. № 6. С. 645 – 656.
13. Хомутова Е. Г., Рысев А. П., Соломонов В. А., Федорина Л. И. Каталитическая активность разбавленных растворов $K_3[RhCl_6]$ при кинетическом определении родия / *Журн. аналит. химии.* 1994. Т. 49. № 8. С. 854 – 856.
14. Dean J. R. *Environmental Trace Analysis: Techniques and Applications.* — Wiley, 2013. — 278 p.

REFERENCES

1. Sobrova P., Zehnalek J., Adam V., et al. The effects on soil/water/plant/animal systems by platinum group elements / *Central European J. Chem.* 2012. Vol. 10. N 5. P. 1369 – 1382.
2. Sen I. S., Peucker-Ehrenbrink B., Geboy N. Complex Anthropogenic Sources of Platinum Group Elements in Aerosols on Cape Cod, USA / *Environ. Sci. Technol.* 2013. Vol. 47. N 18. P. 10188 – 10196.
3. Zhitenko L. P., Kiseleva I. N., Khomutova E. G. Metody issledovaniya tekhnogennoho zagryazneniya okruzhayushchei sredy metallami platinovoi gruppy (obzor) [Methods of Studying Anthropogenic Environmental Impact of Platinum Group Metal Contaminants (Review)] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 3. P. 5 – 11 [in Russian].
4. Ramavati Mathur V., Balaran M., Satyanarayanan S. S., Sawant S. L. Ramesh Anthropogenic platinum, palladium and rhodium concentrations in road dusts from Hyderabad city, India / *Environ. Earth Sci.* 2011. Vol. 62. N 5. P. 1085 – 1098.
5. Spada N., Bozlaker A., Chellam S. Multi-elemental characterization of tunnel and road dusts in Houston, Texas using dynamic reaction cell-quadrupole-inductively coupled plasma-mass spectrometry: Evidence for the release of platinum group and anthropogenic metals from motor vehicles / *Anal. Chim. Acta.* 2012. Vol. 735. P. 1 – 8.
6. Liang Qi, Mei-Fu Zhou, Zheng Zhao, et al. The characteristics of automobile catalyst-derived platinum group elements in road dusts and roadside soils: A case study in the Pearl River Delta region, South China / *Environ. Earth Sci.* 2011. Vol. 64. N 6. P. 1683 – 1692.
7. Bo Gao, Yanke Yu, Huaidong Zhou, Jin Lu. Accumulation and distribution characteristics of platinum group elements in roadside dusts in Beijing, China / *Environ. Toxicol. Chem.* 2012. Vol. 31. N 6. P. 1231 – 1238.
8. Ribeiro A. P., Figueiredo A. M. G., Sarkis J. E. S., et al. First study on anthropogenic Pt, Pd, and Rh levels in soils from major avenues of São Paulo City, Brazil / *Environ. Monitor. Assess.* 2012. Vol. 184. N 12. P. 7373 – 7382.
9. Khomutova E. G. Kataliticheskie metody opredeleniya platinovykh metallov (obzor) [Catalytic Methods for the Determination of Platinum Metals (review)] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2013. Vol. 79. N 2. P. 5 – 13 [in Russian].
10. Khomutova E. G., Ostanina O. I., Zagorodnikova V. A., Zagorodnikova S. A. Opredelenie rodia po reaktsiiy okisleniya sul'farsazena periodatom v rezhime protochno-inzheksionnogo analiza [The rhodium determination by sulfarsazen — periodate reaction in flowing-injection analyses] / *Izv. Vuzov. Khim. Khimich. Tekhnol.* 2011. Vol. 54. N 11. P. 50 – 53 [in Russian].
11. Balcerzak M. Methods for the determination of platinum group elements in environmental and biological materials: a review / *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2011. Vol. 41. N 3. P. 214 – 235.
12. Kubrakova I. V., Nikulin A. V., Kosheeva I. Y., Tutunik O. A. Platinovye metally v okruzhayushchei srede: sodержanie, opredelenie, povedenie v prirodnykh sistemakh [Platinum Metals in environment: content, determination, behavior in natural systems] / *Khimiya Interes. Ustoich. Razv.* 2012. Vol. 20. N 6. P. 645 – 656 [in Russian].
13. Khomutova E. G., Rysev A. P., Solomonov V. A., Fedorina L. I. Kataliticheskaya aktivnost' razbavlenykh rastvorov $K_3[RhCl_6]$ pri kineticheskom opredelenii rodia [Katalytic activity of $K_3[RhCl_6]$ diluted solutions by rhodium rhodium kinetic determination] / *Zh. Analit. Khim.* 1994. Vol. 49. N 8. P. 854 – 856 [in Russian].
14. Dean J. R. *Environmental Trace Analysis: Techniques and Applications.* — Wiley, 2013. — 278 p.