

Е.А.Цыганович, А.К.Трофимчук, Л.И.Савранский

РАЗДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ Cd(II) И Zn(II), ОСНОВАННЫЕ НА ОСОБЕННОСТЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ИХ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Предложен способ концентрирования Cd(II) и отделения его от Zn(II) из водных растворов их сульфодитизонатных комплексов сорбцией на силикагеле, активированном *N*-пропил-*N'*-аллилтиомочевинной. Количество сорбированного Cd(II) измерено по интенсивности спектров диффузного отражения сорбента. Мешающее влияние Cu(II) рекомендовано устранять путем ее предварительного сорбционного отделения меркаптопропилсиликагелем.

ВВЕДЕНИЕ. Использование экономичных, не требующих дорогого оборудования, фотометрических методов анализа широко используется для определения микроколичеств Cd(II) и Zn(II) с применением дитизона в качестве аналитического реагента [1]. Однако при совместном присутствии в анализируемом объекте Cd(II) и Zn(II) требуется либо их разделение, либо маскирование одного из них. Обстоятельствами, затрудняющими определение Cd(II) в присутствии Zn(II), являются их одинаковые степени окисления и аналогичные химические свойства.

Разработаны экстракционно-фотометрические аналитические методы [2, 3] раздельного определения Cd(II) и Zn(II), основанные на различии скоростей образования их комплексов.

В хроматографическом методе [4] цинк и кадмий также определялись раздельно при их совместном присутствии, но механизм разделения авторами не обсуждался.

Ранее была исследована сорбция ионов Cd(II) и Zn(II) на силикагеле с ковалентно связанными с поверхностью *N*-пропил-*N'*-аллилтиомочевинными группами (АПТМС) и показано, что количественное извлечение иона металлов из растворов происходит в одинаковых условиях — в области pH 7–9 [5]. Это обусловлено близкими значениями констант устойчивости тиомочевинных комплексов кадмия и цинка: $\lg\beta_2(\text{Zn}) = 0.75$, $\lg\beta_2(\text{Cd}) = 1.89$ [6]. Было показано, что концентрирование ионов Cd(II) и Zn(II) на АПТМС перспективно для их последующего твердофазно-фотометрического определения с 4-(2-пиридилазо)резорцином, с которым они образуют окрашенные соединения на поверхности сорбента. Однако в изученных ус-

ловиях оба металла сорбируются на АПТМС в одинаковой мере, что не позволяет определять содержание каждого из них раздельно.

Ди-(*n*-сульфофенил)-тиокарбазон (далее — *n*-сульфодитизон, Dtzs) в виде его динатриевой соли используется в фотометрическом и титриметрическом методах анализа ионов металлов [7]. Реактив в кислой среде представлен формулой $\text{H}_2\text{Dzs}^{2-}$. *n*-Сульфодитизон взаимодействует с ионами Cd(II) и Zn(II) в слабокислой, нейтральной и слабощелочной среде и образует окрашенные в красный цвет комплексы состава $\text{M}(\text{HDzs})_2^{4-}$ с $\lambda_{\text{max}} = 530$ нм. При этом устойчивость сульфодитизонатных комплексов цинка и кадмия почти одинакова — $\lg\beta_2(\text{Zn}(\text{HDzs})_2^{4-}) = 8.49$; $\lg\beta_2(\text{Cd}(\text{HDzs})_2^{4-}) = 8.09$. В сильнощелочной среде (pH ≥ 10) образуются окрашенные в малиновый цвет комплексы состава $\text{M}(\text{Dzs})_2^{6-}$. Исследование сорбции комплексов Cd(II) и Zn(II) с *n*-сульфодитизоном на АПТМС показало, что в определенных условиях сорбируется только комплекс кадмия. Этот факт послужил основой создания методики твердофазно-фотометрического определения кадмия в присутствии цинка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для получения АПТМС использовали силикагель Silika Gel 60 фирмы Merck (фракция 0.16–0.2 мм, средний диаметр пор 12 нм, удельная поверхность 260 м²/г). Синтез сорбента с привитыми группами *N*-пропил-*N'*-аллилтиомочевинной описан в работе [8].

Растворы Cd(II), Zn(II) и Cu(II) готовили на основе стандартных образцов состава растворов, изготовленных в СКТБ Физико-химического института им. А.В.Богатского НАН Украины. Исходный раствор *n*-сульфодитизона ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Dzs}$) с кон-

центрацией $2 \cdot 10^{-3}$ М получали растворением навески его динатриевой соли в дистиллированной воде.

Сорбцию Cd (II) с *n*-сульфодитизоном на поверхности АПТМС проводили в статических условиях: в мерную колбу объемом 25 см^3 вносили раствор нитрата кадмия с определенной концентрацией металла, добавляли раствор *n*-сульфодитизона в избытке по отношению к ионам металла и доводили до метки 0.5 М раствором HNO_3 . В течение 10–60 мин раствор контактировали с навеской сорбента (0.1 г), после чего сорбент отделяли от раствора фильтрованием и отмывали от избытка красителя 0.1 М раствором HNO_3 .

Содержание металлов в равновесных растворах контролировали на атомно-абсорбционном спектрометре Сатурн-2М с пламенным атомизатором (воздушно-ацетиленовая смесь, аналитические линии для кадмия — 228.8, цинка — 213.9 и меди — 324.7 нм) и методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Spectroflame modula (Германия).

Электронные спектры диффузного отражения адсорбата кадмия с *n*-сульфодитизоном на поверхности АПТМС фиксировали на спектрофотометре UVVIS Specord M 40.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. При наличии избытка *n*-сульфодитизона в растворе, содержащем ионы Zn(II) и Cd(II) на фоне 0.1–2 М HNO_3 в мольном соотношении $M : Dz_s = 1:(2-7)$, происходит количественное извлечение кадмия сорбентом АПТМС (рис. 1), в то же время цинк в этих условиях не сорбируется.

Столь существенное различие в образовании разнолигандных тиомочевинно-дитизонатных комплексов Zn(II) и Cd(II) на АПТМС, несмотря на близость устойчивости их тиомочевинных и дитизонатных комплексов, не согласуется с установленным нами правилом [5] о том, что чем выше стойкость комплексов ML_1 на поверхности и чем ниже она для соединений ML_2 в растворах, тем больше степень образования разнолигандного поверхностного комплекса $\text{SiO}_2\text{-}L_1ML_2$. Возможность сорбции сульфодитизонатного комплекса кадмия на АПТМС в присутствии цинка указывает на необходимость уточнения известных констант устойчивости дитизонатов цинка и кадмия. Однако, по всей видимости, столь неожиданное различие в образовании разнолигандных комплексов Cd(II) и Zn(II) обусловлено их относительны-

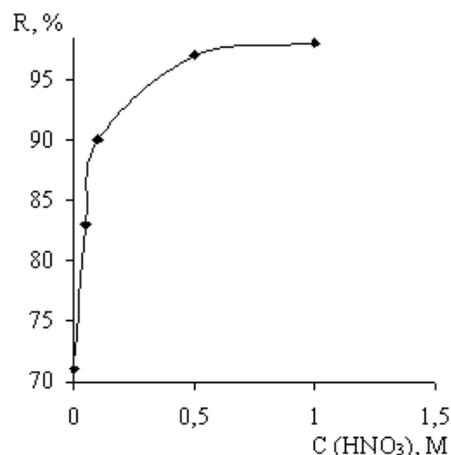
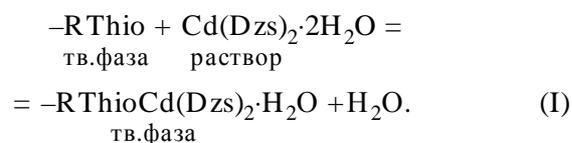


Рис. 1. Зависимость степени сорбции ионов Cd(II) на АПТМС в присутствии 5-кратных избытков *n*-сульфодитизона от концентрации азотной кислоты. $C_{\text{Cd}}^0 = 2 \text{ мкг/см}^3$, $V = 25 \text{ см}^3$, $m_{\text{АПТМС}} = 0.1 \text{ г}$, $\tau = 60 \text{ мин}$.

ми размерами, приводящими к тому, что цинк образует устойчивые комплексы с моно- и бидентатными лигандами преимущественно с координационным числом 4 и тетраэдрической конфигурацией, а кадмий — с координационным числом 6 и октаэдрической конфигурацией. Эта особенность комплексообразования Cd(II) и Zn(II) давно установлена для неводных растворов [9]. Химические формы цинка и кадмия в рассматриваемых растворах можно представить так: $\text{Zn}(Dz_s)_2$ и $\text{Cd}(Dz_s)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Поэтому реакцию гетерофазной сорбции сульфодитизонатного комплекса кадмия можно представить как реакцию замещения (полного или частичного) координированной воды N-пропил-N'-аллиптиомочевинной (–RThio):



Замещение воды этилентиомочевинной в октаэдрическом комплексе кадмия, очевидно, является термодинамически выгодным процессом, тогда как тетраэдрический дитизонат цинка в этих условиях не реагирует с –RThio, поскольку является координационно насыщенным, а замещение хелатообразующего бидентатного дитизонат-аниона монодентатной тиомочевинной энергетически не выгодно. Время установления сорбционного равновесия (I) составляет до 60 мин (рис. 2).

Особенность сорбционного поведения ионов кадмия на АПТМС в присутствии $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Dzs}$ лежит в основе разработанного нами твердофазно-сорбционно-фотометрического метода определения микроколичеств кадмия при помощи спектроскопии диффузного отражения. Комплекс $\text{Cd}(\text{H-Dzs})_2^{4-}$, образующийся в кислой и нейтральной среде, характеризуется полосой с $\lambda_{\text{max}} = 500$ нм, и его можно представить как продукт взаимодействия трехкратно ионизированного иона реактива HDzs^{3-} с металлом. В СДО адсорбатов, окрашенных в красный цвет, максимум расположен при $\lambda_{\text{max}} = 515$ нм (рис. 3). Линейная зависимость ме-

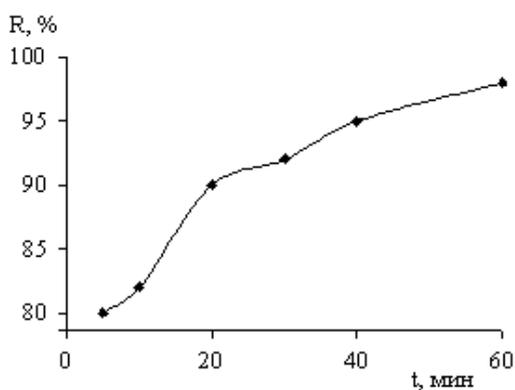


Рис. 2. Зависимость степени сорбции ионов $\text{Cd}(\text{II})$ на АПТМС в присутствии *n*-сульфодитизона от времени контакта фаз. $C_{\text{HNO}_3} = 1$ М, $C_{\text{Cd}}^0 = 2$ мкг/см³, $V = 25$ см³, $m_{\text{АПТМС}} = 0.1$ г.

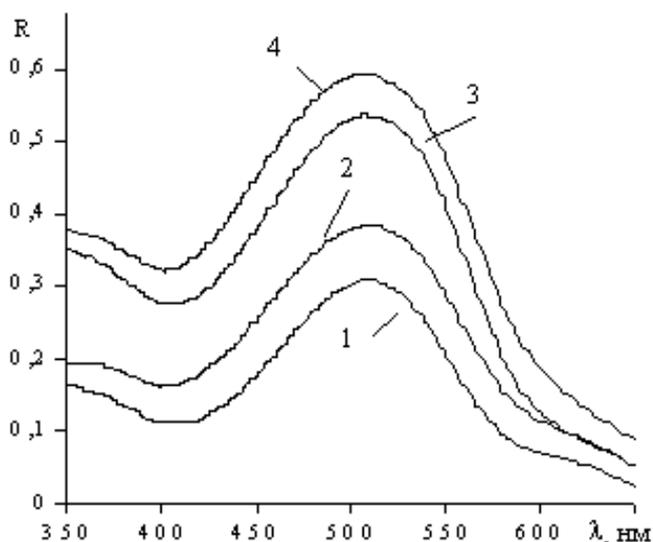


Рис. 3. Спектры диффузного отражения адсорбатов $\text{Cd}(\text{II})$ с *n*-сульфодитизоном на поверхности АПТМС; m_{Cd} , мкг/0.1 г: 1 — 10; 2 — 50; 3 — 100; 4 — 125.

жду интенсивностью полос в спектрах диффузного отражения и концентрацией металла в твердой фазе сохраняется в пределах значений C_{Cd}^k 10—125 мкг/0.1 г АПТМС. Предложенный способ позволяет проводить твердофазно-сорбционно-фотометрическое определение кадмия в растворах с минимальным содержанием (0.05 мг/дм³) в присутствии ионов $\text{Zn}(\text{II})$, концентрация которых на порядок выше.

Результаты определения кадмия в модельных растворах при совместном использовании сульфодитизона и АПТМС приведены в таблице. В примере 1 сорбцию проводили на фоне 0.5 М HNO_3 , 2 и 3 — на фоне 1 М HNO_3 . В примерах 1—3 добавляли 5-кратный избыток $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Dzs}$, 4 — 7-кратный избыток реагента. В примерах 5—7 кадмий определяли в фазе сорбента фотометрически с использованием СДО.

Ионы $\text{Cu}(\text{II})$ в присутствии 5-кратных избытков *n*-сульфодитизона сорбируются на силикагеле с привитыми *N*-пропил-*N'*-аллиллиномочевинными группами из 0.01—1 М нитратной кислоты более чем на 90 %. При этом поверхность сорбента приобретает коричневую окраску. С целью предотвращения мешающего влияния меди на определение $\text{Cd}(\text{II})$ твердофазно-сорбционно-фотометрическим методом с *n*-сульфодитизоном предложено отделение $\text{Cu}(\text{II})$ при помощи γ -меркаптопропилсиликагеля (МПС) следующим образом.

Раствор объемом 25 см³, содержащий по 50 мкг $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ на фоне 0.01 М HNO_3 , контактировали с 0.5 г МПС в течение 30 мин при температуре 50 °С. Известно [10], что в этих условиях проходит количественное извлечение меди, но ионы цинка и кадмия не сорбируются на МПС. Равновесный раствор отделяли от сорбента фильтрованием и подкисляли азотной кислотой до pH 1, после чего добавляли к нему 5-кратный мольный избыток *n*-сульфодитизона. Навеску 0.1 г АПТМС вносили в исследуемый раствор и контактировали в течение 60 мин (по окрашенному в красный цвет образцу сорбента можно говорить о присутствии кадмия в твердой фазе). Содержание металлов в равновесных растворах определяли атомно-абсорбционным методом.

Установлено, что МПС в вышеуказанных условиях количественно извлекает $\text{Cu}(\text{II})$ из растворов (степень извлечения составляет 98 %), ионы $\text{Cd}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$ остаются в равновесном

Определение Cd(II) в модельных растворах в присутствии Zn(II) при совместном использовании *n*-сульфодитизона и АПТМС

При- мер	m_M^0 в 25 см ³ , мкг		m_M^P , мкг			m_{Cd}^k , мкг		$R_{Cd(II)}$, %
	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Метод определения	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Метод определения	Cd ²⁺	
1	50	0	AAA	1.5	0	Расчетный	48.5	97.0
2	50	0	ICP	1.2	0	”	48.8	97.6
3	50	50	ICP	1.4	49.9 ± 0.05	”	48.6	97.2
4	50	50	ICP	2.0	49.5 ± 0.09	”	48.0	96
5	25	25	AAA	—	24.5 ± 0.07	Фотометрический	24.9 ± 0.08	99.6
6	75	75	AAA	—	73.0 ± 0.03	”	73.2 ± 0.08	97.6
7	100	100	AAA	—	98.0 ± 0.2	”	96.0 ± 0.1	96.0

Примечания. AAA — атомно-абсорбционный анализ; ICP — атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой; количество параллельных измерений $n=3$ при $P=0.95$; m_M^0 и m_M^P — содержание металлов в исходном и равновесном растворах, m_{Cd}^k — содержание кадмия в фазе сорбента; $R_{Cd(II)}$ — степень сорбции кадмия (II).

растворе. Их удается разделять при помощи АПТМС и *n*-сульфодитизона: кадмий сорбируется количественно на поверхности АПТМС (степень извлечения составляет 98 %), а цинк остается в растворе.

РЕЗЮМЕ. Запропонований спосіб концентрування Cd(II) та відділення його від Zn(II) з водних розчинів їх сульфодитизонатних комплексів сорбцією на силікагелі, активованому *N*-пропіл-*N'*-алілтіосечовиною. Кількість сорбованого Cd(II) вимірювали за інтенсивністю спектрів дифузного відбиття сорбенту. Заважаючий вплив Cu(II) запропоновано усувати шляхом її попереднього сорбційного відділення меркаптопропілсилікагелем.

SUMMARY. Method of the Cd(II) extraction and its separation from Zn(II) from aqueous solutions of their sulfoditizone complexes via the sorption on the silica gel, activated by *N*-propyl-*N'*-allylthiourea, has been suggested. Quantity of the sorbed Cd(II) has been measured by the intensity of diffuse reflection spectra of the sorbent. It has been proposed to eliminate the interfering influence of the Cu(II) per its preliminary sorption separation by the mercaptopropylsilica gel.

Институт биокolloидной химии им. Ф.Д.Овчаренко
НАН Украины, Киев
Киевский национальный университет им. Т.Г. Шевченко

Поступила 26.04.2011

ЛИТЕРАТУРА

1. Marczenko Z., Balcerzak M. Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis. -New York: Elsevier, 2000. -Vol. 10. -P. 521.
2. Shimizu T., Hiraoka Y., Kikuchi M., Uehara N. // Anal. Sci. -2005. -21. -P. 1—2.
3. Itebashi H., Yoshida M., Kawamoto H. // Ibid. -2001. -17. -P. 1301—1304.
4. Zhang C., Miura J., Nagaosa Y. // Ibid. -2005. -21. -P. 1105—1110.
5. Жукова Л.Н., Рунов В.К., Талуть И.Е., Трофимчук А.К. // Журн. аналит. химии. -1993. -48, № 9. -С. 1514—1519.
6. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of metal ion complexes. Pt II. -London: The Chemical Soc., 1971.
7. Арндарюк Е.Н. Дисс. ... канд. хим. наук. -Киев: КГУ, 1987.
8. Скопенко В.В., Трофимчук А.К., Яновская Э.С. // Укр. хим. журн. -1993. -59, № 5. -С. 549—553.
9. Burger K. Solvation, ionic and complex formation reactions in non-aqueous solvents. -Budapest. Academiai Kiado, 1983.
10. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Буйко О.В. и др. // Журн. неорган. химии. -2009. -54, № 1. -С. 82—86.