

УДК 543.064:543.42:541.183

Є. Костенко, канд. хім. наук

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ Zr (IV) З ТВЕРДОФАЗНИМ КСИЛЕНОЛОВИМ ОРАНЖЕВИМ І ЙОГО АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ

Досліджено хімізм комплексоутворення Zr (IV) з ксиленоловим оранжевим у фазі полімерного сорбенту. Обчислено умовну константу стійкості твердофазного комплексу. Отримані теоретичні дані використані для розробки нової методики визначення Zr (IV).

The chemistry of Zr (IV) complexing with the xylenol orange in solid – phase has been considered. Conditional constant of solid – phase complex stability has been calculated. The obtained theoretical data were used for development of a new procedure for zirconium determination.

Вступ. Забруднення об'єктів довкілля та харчових продуктів важкими металами є одними з найнебезпечніших. У зв'язку з цим є очевидною необхідність розробки нових чутливих, селективних і експресних методів визначення мікрокілностей цих металів після попереднього концентрування. Значна кількість досліджень, пов'язаних з вивченням комплексоутворення металів із широко відомими органічними реагентами у фазі різноманітних сорбентів зумовлена перспективністю застосування комбінованих сорбційно-спектрофотометричних методів у аналізі.

При плануванні подібних досліджень використовують інформацію щодо такої взаємодії в розчині. Порівняльний аналіз літературних даних про результати фотометричного визначення металів у вигляді їхніх бінарних комплексів з металохромними індикаторами в розчині та у твердій фазі показує, що оптимальні умови комплексоутворення в обох випадках збігаються за рядом параметрів. Так, у літературі є відомості, що стосуються комплексоутворення Zr (IV) з ксиленоловим оранжевим (КО) [6]. Установлено, що в кислому середовищі утворюється бінарна комплексна сполука середньої міцності з еквімолярним співвідношенням компонентів. Чутливість реакції характеризується величиною $M.B. = 3,5 \text{ мкг/см}^3$. Цю інформацію було використано для дослідження взаємодії Zr (IV) з КО у фазі сорбенту (AB-17x8-Cl і Дауекс 1x8-Cl – для Zr (IV) [2]. Дослідження проведено у статичних умовах. Zr (IV) сорбується на твердофазному КО. Показано, що в системі Zr-КО-F-Дауекс 1×8 співвідношення компонентів становить $1 : 2 : 1$. В обох випадках хімізм комплексоутворення з визначенням кількісних характеристик міцності утворених сполук не досліджувався. Тому було цікаво вивчити хімізм комплексоутворення та сорбції в системі Zr (IV)-КО-AB-17x8 з отриманням відповідних кількісних характеристик з метою використання останніх для створення нових методик твердофазного спектрофотометричного (ТФС) визначення металу в реальних об'єктах.

Об'єкти й методи дослідження. У роботі використовували $0,1 \text{ М}$ розчин хлориду цирконію, отриманий розчиненням точної наважки у 1 М HCl. Розчин хлориду цирконію стандартизували гравіметрично. Робочий $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ розчин солі досліджуваного елемента готували розведенням вихідного 1 М HCl. $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ розчин КО готували розчиненням у воді точної наважки хімічно чистого перекристалізованого препарату.

Спектри світлопоглинання знімали, користуючись спектрофотометрами СФ-46 і SPECORD UV VIS, а дифузного відбиття – SPECORD M-40, оптичну густину розчинів і твердих концентратів вимірювали на фотоелектроколориметрі КФК-3. ІЧ-спектри знімали на спектрофотометрі NEXUS фірми NICOLET. Кислотність розчинів контролювали іономіром І-160 зі скляним електродом. Розрахунки виконували на Celeron-733. Ультразвукову пробопідготовку проводили відповідно до рекомендацій, викладених у роботі [14], користуючись установкою УП-1 фірми SELMI.

У роботі використовували кондиційний аніонообмінник АВ-17x8 у Cl⁻ формі зерненням $0,25\text{--}0,50 \text{ мм}$, який готували до роботи за методикою, описаною в посібнику [1]. Підготовлену матрицю модифікували водним розчином х.ч. КО з розрахунку $\sim 0,01 \text{ г КО}$ на 1 г повітряно-сухого АВ-17x8-Cl, як це описано в [4].

Отриманий твердофазний КО являє собою прозорі червоні гранули, які добре пропусають світло.

Результати дослідження умов сорбції КО на АВ-17x8-Cl та впливу різних середовищ на цей процес, а також десорбцію КО наведено в роботі [4].

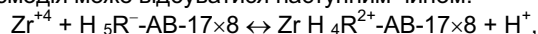
Концентрацію цирконію в рівноважних розчинах визначали фотометрично за допомогою КО [6].

Підготовка твердої проби до фотометрування полягала в отриманні світлопоглинаючого шару концентрату, рівномірно розташованого в кюветі. Для вимірювань використовували кварцеві кювети з паралельними стінками, які заповнювали водою. Потім концентрат переносили в кювету за допомогою піпетки, іншу кювету аналогічно заповнювали модифікованим або стандартним іонообмінником такого ж зернення. Світлопоглинання аналізованих проб вимірювали після досягнення максимально можливої щільності укладки гранул у кюветах. Для зменшення розсіювання світла матрицею сорбента кювету ставили близько до віконця детектора, а між зразком і детектором встановлювали лавсанову кальку [7].

Результати та їх обговорення. При дослідженні взаємодії цирконію з твердофазним (ТФ) КО встановлено, що комплекс утворюється в кислому середовищі (рН 1). Реакція цирконію з ТФ КО виявилась досить контрастною ($\Delta\lambda = 80 \text{ нм}$) і селективною (на комплексоутворення Zr (IV) з ТФ КО впливають: еквімолярні кількості Fe (III), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, цитратів; 10-кратні – тартратів; 50-кратні – Pb (II) і Sn (IV); 1000-кратні л.з.м., Cu (II), Zn (II), Hg (II), Co (II), Sr (II), Al (III), Cd (II), J^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, F^- , ацетатів; характеризується високою чутливістю ($M.B. = 0,046 \text{ мкг/см}^3$ за умов концентрування з 50 см^3 розчину. Можливе також концентрування і з більшими об'ємами розчинів. При цьому коефіцієнт концентрування становить $1667 \text{ см}^3/\text{г}$). Закон Бера виконується в широкому інтервалі концентрацій цирконію $((0,05 - 2,0) \cdot 10^{-5} \text{ М})$.

Можна зробити припущення, що комплексоутворення в ТФ системі, як і в розчині, відбувається за рахунок заміщення іонів гідрогену карбоксильних груп і координаційного зв'язку з нітрогеном імінодіацетатної групи з утворенням двох циклів. З метою встановлення молярного співвідношення компонентів у ТФ комплексі порівнювали спектри світлопоглинання досліджуваного комплексу в розчині і у фазі сорбенту. Збіжність максимумів спектрів світлопоглинання свідчить про ідентичність складів комплексів у обох випадках. Потім визначали характеристику стійкості комплексу. Оскільки встановлено, що на комплексоутворення металів з ТФ реагентами впливає полімерна матриця [2; 3], розраховували умовну константу стійкості за схемою, описаною в роботах [4; 9–13]. Форму, у вигляді якої метал може коорди-

нуватися з ТФ КО в оптимальних умовах, установлювали, розраховуючи частку кожної з них у рівноважному розчині, з якого проводиться концентрування. З літературних даних відомо, що при рН 1 Zr (IV) знаходиться у частково гідролізованому стані за умов відсутності інших речовин, здатних до комплексоутворення [5]. Ураховуючи присутність у досліджуваній системі ТФ КО, можна зробити припущення, що гідроліз цирконію пригнічений і взаємодія може відбуватися наступним чином:



тобто утворюється забарвлена комплексна сполука з еквімолярним співвідношенням компонентів.

На рис. 1 показано ізотерму сорбції Zr (IV), яка може бути віднесена до L 3 типу за класифікацією Г. Парфита і К. Рочестера [8] і лінеаризована в координатах $[C] / a - [C]$, що може свідчити про міцне вертикальне закріплення комплексу металу на поверхні сорбенту, відсутність взаємодії між адсорбованими молекулами, паралельну орієнтацію їх між собою. Приєднання цирконію до модифікатора некомпланарне. Для розрахунку умовної константи стійкості, як і в попередніх випадках, використовували початкову ланку ізотерми сорбції. Середнє значення умовної константи стійкості дорівнює $\lg \beta_{\text{ум}} = 5,78 \pm 0,06$.

Отримані дані використані для розробки нової методики визначення цирконію.

Методика ТФС визначення цирконію у полісолодовому екстракті за допомогою ТФ КО. За результатами емісійного спектрального аналізу склад зразка полісолу такий, мг/100 г: Na – 10,56; Si > 88,0; Al – 0,968; Mg – 26,4; Ca – 17,6; Fe (III) – 0,528; Mn – 0,106; Ni – 0,018; Cr – 0,006; Mo – 0,004; Cu – 0,6; Sn – 0,004; P – 52,8; Zr – 0,018; Ti – 0,035; Zn – 0,69; Y – сліди; Pb – 0,004, V, La, Ga, Be – сліди.

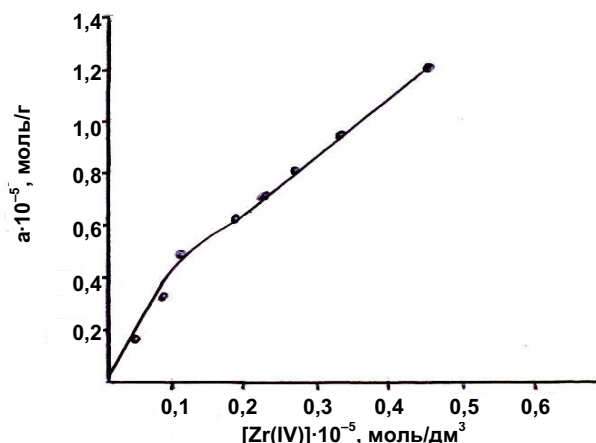


Рис. Ізотерма сорбції Zr (IV) на КО-АВ-17х8

Для аналізу зразка полісолу в колбу місткістю 100 см³ беруть наважки по 50 г, додають стандартні добавки і по 50 см³ HNO₃ конц. і піддають ультразвуковому опромінюванню (УЗО) протягом 1,5 год. Потім кількісно переносять у стакан, випаровують до "вологих солей" і розчиняють в 10 см³ в 2 М HCl, створюють рН 1 в об'ємі 100 см³, додають 1 см³ 1% розчину гідроксиламіну, 0,3 г ТФ КО і перемішують 20 хв на магнітній мішалці. Оптичну густину твердого концентрату вимірюють при 600 нм, $l = 0,1$ см відносно АВ-17x8-С1 з використанням лавсанової кальки. Вміст цирконію знаходять за рівнянням: $\Delta A = 0,07 + 0,0092 \cdot m_{\text{Zr}}$ або за методом добавок. Результати наведено в табл.1.

Таблиця 1. Результати визначення цирконію в полісолодовому екстракті за пропонованою (А) і фотометричною з АРС (Б) методиками (P=0,95, n=3)

Об'єкт аналізу	Внесено Zr, мкг	Знайдено Zr, мкг (А)	S _r	Знайдено Zr, мкг (Б)	S _r
Полісолодовий екстракт	–	9,5 ± 0,6	0,02	9,1 ± 1,0	0,04
	10,0	19,0 ± 3,2	0,07	18,8 ± 2,0	0,04

Висновки. Отриманий твердофазний полімерний барвник КО-АВ-17x8. Досліджений хімізм взаємодії останнього з Zr(IV). Установлено, що в системі утворюється бінарна комплексна сполука середньої міцності з еквімолярним співвідношенням компонентів. Показано, що міцність закріплення забарвленого комплексу на поверхні добре корелюється з міцністю самого комплексу.

Отримані дані дозволили створити високочутливу, селективну, експресну методику ТФС визначення мікро кількостей Zr(IV) у зразку полісолодового екстракту.

Правильність отриманих даних визначали методом "внесено-знайдено". Збіжність результатів, отриманих за новою методикою і стандартною, підтверджує достовірність їх. Методика характеризується достатньою точністю і відтворюваністю результатів.

1. Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. – М., 1968.
 2. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Твердофазная спектрофотометрия // Журн. аналит. хим. – 1995. – Т. 50, № 5. – С. 484-491.
 3. Костенко Е.Е. Твердофазное спектрофотометрическое определение свинца с использованием арсената III // Журн. аналит. хим. – 2000. – Т. 55, № 7. – С. 719-722. 4. Костенко Е.Е., Штокало М.И. Твердофазная

спектрофотометрия – эффективный метод определения тяжелых металлов в пищевых объектах // Журн. аналит. хим. – 2004. – Т. 59, № 12. – С. 1158-1164. 5. Краус К.А., Нельсон Ф. Химия ядерного горючего. – М., 1956. 6. Марченко З. Фотометрическое определение элементов: Пер. с польск. – М., 1971. 7. Николаева Т.М., Лазарев А.И. Определение железа методом твердофазной спектрофотометрии // Заводская лаборатория. – 1992. – Т. 58, № 10. – С. 10-13. 8. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. – М., 1986. 9. Сколенко В.В., Зайцев В.Н., Холин Ю.В., Бугаевский А.А. Состав и устойчивость аминотилхинолиновых комплексов Со(II) и Си(II), закреплённых на поверхности азросила // Журн. неорг. хим. – 1987. – Т. 32, № 7. – С. 1626-1631. 10. Трофимчук А.К. Эквивалентная степень координации металла как количественная характеристика комплексообразующих сорбентов // Укр. хим. журн. – 1990. – Т. 56, № 9. – С. 930-935. 11. Филиппов А.П. Модель реакций комплексообразования солей металлов с электронейтральными лигандами, привитыми к поверхности // Теор. и экспер. хим. – 1983. – Т. 19, № 4. – С. 463-470. 12. Филиппов А.П. О методах расчета равновесий комплексообразования ионов металлов с ионитами. // Теор. и экспер. хим. – 1985. – Т. 21, № 6. – С. 693-700. 13. Холин Ю.В., Зайцев А.Н., Донская Н.Д. Выбор модели описания равновесий комплексообразования СоCl₂ с аминопропилкремнеземами в диметилформамиде // Журн. неорг. хим. – 1990. – Т. 35, № 6. – С. 1569-1574. 14. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической хим. Теория и практика. – Днепропетровск, 2001.