

ВЗАЄМОДІЯ Zn(II) З ІММОБІЛІЗОВАНИМ НА АНІОНООБМІННИКУ АВ-17×8 КСИЕНОЛОВИМ ОРАНЖЕВИМ

Є.Є. Костенко

Досліджено комплексоутворення Zn(II) з металохромним індикатором ксиєноловим оранжевим у фазі полімерного сорбенту. Отримані кількісні характеристики складу і стійкості утвореної комплексної сполуки. Запропонована методика твердофазного спектрофотометричного визначення Zn(II) в штучній суміші.

Одними з ефективних реагентів для сорбційного концентрування і наступного фотометричного визначення іонів цинку в твердій фазі є металохромні індикатори, іммобілізовані на сорбентах різних типів, зокрема на аніонообміннику АВ-17×8 (А) [1-6] (табл. 1). Видно, що в літературі відсутня інформація про комплексоутворення і фотометричне визначення цинку з ксиєноловим оранжевим (КО) у фазі А тому це стало метою даної роботи.

Вихідний розчин нітрату Zn(II) готували розчиненням точної наважки солі в 1 М розчині HNO₃ і стандартизували комплексометрично. Робочий 1·10⁻³ М розчин готували розведенням вихідного дистильованою водою. 1·10⁻³ М розчин КО готували розчиненням у воді точної наважки хімічно чистого перекристалізованого препарату.

Спектри світлопоглинання знімали, користуючись спектрофотометрами СФ-46 і SPECORD UV VIS, оптичну густину розчинів та твердих концентратів вимірювали на фотоелектроколориметрі КФК-3. Кислотність розчинів контролювали іоніоміром І-160 зі скляним електродом. Розрахунки виконували на Celeron-733.

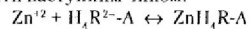
В роботі використовували кондиційний аніонообмінник А в Cl⁻ формі зеренням 0,25 - 0,50 мм, який готували до роботи за методикою, описаною в [7]. Підготовлену матрицю модифікували водним розчином х.ч. КО з розрахунку ~ 0,01 г КО на 1 г повітряно-сухого АВ-17×8-Cl, як це описано в [3]. Отриманий твердофазний КО представляє собою прозорі червоні гранули, які добре пропусकाють світло. Результати дослідження умов сорбції КО на А та впливу різних середовищ на цей процес, а також десорбцію КО наведені в роботі [3]. Концентрацію цинку в рівноважних розчинах визначали фотометрично за допомогою КО [8]. Підготовка твердої проби до фотометрування полягала в отриманні світлопоглинаючого шару концентрата, 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 зерення. Світлопоглинання аналізованих проб вимірювали після досягнення максимально можливої щільності укладки гранул у кюветах. Для зменшення

розсіювання світла матрицею сорбента кювету ставили близько до вікна детектора, а між зразком і детектором встановлювали лавсанову кальку [9,10].

На рис. 1 представлені нормовані спектри світлопоглинання твердофазного (ТФ) КО (3) і його комплексу з цинком (2). Батохромний зсув максимуму спектра комплексу на 40 нм і гіперхромний ефект можуть свідчити про утворення комплексної сполуки цинку у твердій фазі. Максимальна сорбція (98 %) цинку досягається при pH 5 за 6 годин контакту фаз з об'єму 50 см³ (рис. 2). Сорбція можлива також з 300 см³ розчину в оптимальних умовах. Коефіцієнт концентрування становить ~ 0,065 мкг/см³ (V=50 см³). Закон Бера виконується в широкому інтервалі концентрацій цинку (0,1 - 8,0) · 10⁻⁵ М; межа виявлення в оптимальних умовах становить ~ 0,065 мкг/см³ (V=50 см³). λ_{max} = 660 нм. Цинк практично не сорбується основою.

На комплексоутворення Zn (II) з ТФ КО впливають: 1:1-Fe (III); Hg (II), Cd (II), Zr (IV); 1:50-Pb (II), Sn (IV), Co (II), Al (III); 1:100- д.з.м., C₂O₄²⁻, тартрати; 1:500- SO₄²⁻, S₂O₃²⁻, F⁻, ацетати; 1:1000-NO₃⁻, Br⁻, J⁻, SCN⁻, Cl⁻.

Для розгляду хімізма комплексоутворення у досліджуваній системі методом зсуву рівноваги встановили, що співвідношення компонентів у комплексі - Zn : КО-А = 1 : 1. Збіжність максимумів світлопоглинання комплексів Zn(II) з КО у розчині і у твердій фазі підтверджує це співвідношення (рис. 1) [4,11-13]. Тобто можна припустити, що в слабо кислому середовищі комплексоутворення у ТФ системі, як і у розчині, відбувається за рахунок заміщення іонів гідрогену карбоксильних груп і координаційного зв'язку з нітрогеном імінодіацетатної групи з утворенням двох циклів. Враховували також форму, у вигляді якої Zn (II) може координуватися з ТФ КО в оптимальних умовах. За розрахунками цинк при pH 5 знаходиться у негідролізованому стані. Тоді взаємодія в системі може проходити наступним чином:



Оскільки раніше встановлено, що на комплексоутворення металохромних індикаторів з важкими металами впливає полімерна матриця сорбента [14], розраховувати константу стійкості, очевидно, некоректно. Тому знаходили умовну константу стійкості за схемою, описаною в [15-18]. Середне значення її дорівнює

$$\lg \beta_{\text{ym}} = 3,57 \pm 0,05.$$

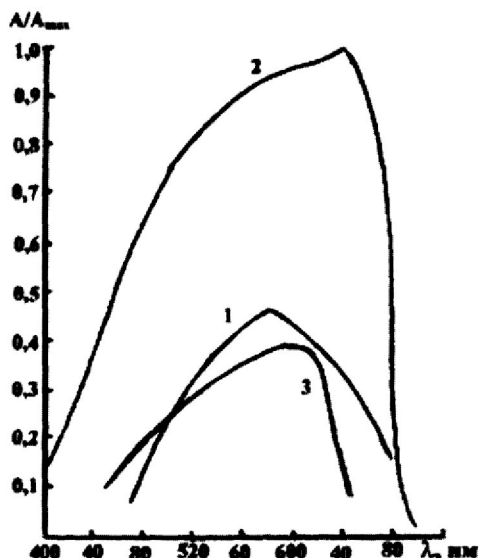


Рисунок 1 Нормовані спектри світлопоглинання Zn-KO (1), Zn-KO-A (2), KO-A (3), (1 - pH-5, $C_{Zn} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ M, $C_{KO} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ M, $\lambda = 1$ см, контрольна проба - H_2O ; 2, 3 - pH 5, $m_c = 0,3$, $V = 50$ см³, $\tau = 6$ годин, $\lambda = 0,1$ см, контрольна проба - А).

На рис.3 представлена ізотерма сорбції цинку, яка за класифікацією Парфіта і Рочестера [19] може бути віднесена до S 3 типу і лінеаризована у координатах $[C] / a - [C]$, що може свідчити про відсутність міцного зв'язку комплексу з матрицею, оскільки сила взаємодії між адсорбованими молекулами комплексу більша за силу взаємодії між розчином солі цинку і ТФ КО; спостерігається значна адсорбція розчинника (води) і полімолекулярна адсорбція. Приєднання цинку до модифікатора некомпланарне. Можна зробити

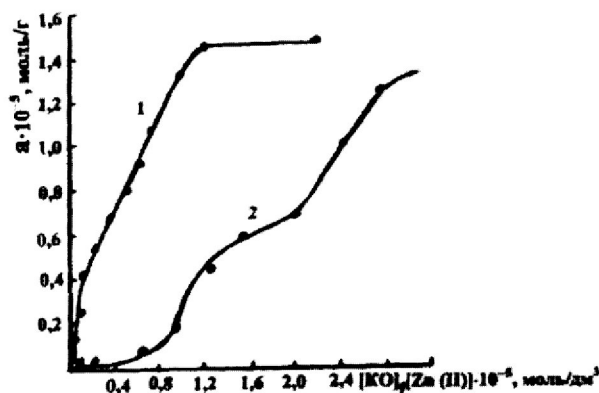


Рисунок 3. Ізотерми сорбції КО (1) на А, Zn (II) (2) на КО-А (pH 5, $m_c = 0,3$, $V = 50$ см³, $\tau = 6$ годин, $\lambda = 0,1$ см, контрольна проба - А).

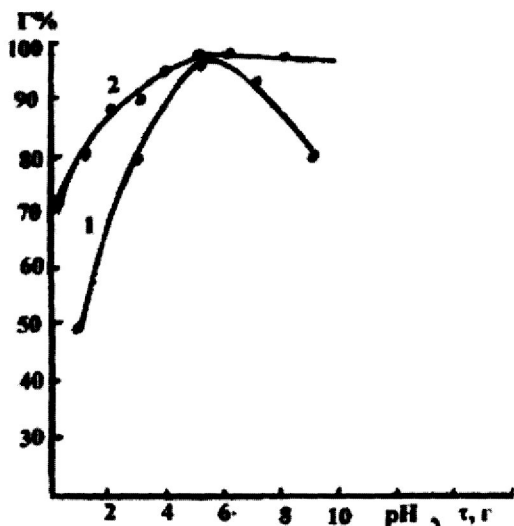


Рисунок 2. Залежності сорбції Zn (II) від pH (1) і τ (2) (- $m_c = 0,3$ г, $V = 50$ см³, $\lambda_{zn} = 660$ нм, $\lambda = 0,1$ см, контрольна проба - А).

припущення, що закріплення комплексу на поверхні аніоніту вертикальне.

Максимальна ємність модифікованого сорбенту за цинком $1,25 \cdot 10^{-5}$ моль/г, що приблизно дорівнює його ємності за модифікатором. Це може вказувати на утворення комплексу з еквімолярним співвідношенням компонентів [20,21].

Отримані дані були використані для створення нової методики визначення мікрокількостей цинку.

Методика визначення цинку в штучній суміші наступного складу, мкг/100 см³: Zn(II) - 6,5; Cu(II) - 0,06; Cd(II) - 0,03; Hg(II) - 0,05; Fe(III) - 0,5; Zr(IV) - 0,007; Pb(II) - 0,1; Sn(IV) - 0,002; л.з.м. - 0,06.

Готували три ідентичні проби суміші, додавали по 1 см³ 1% розчину гідроксидаміну і створювали в кожній з них pH 5 за допомогою HNO_3 і $NaOH$ в об'ємі 100 см³. В одну з проб вносили 0,3 г модифікованого сорбента, перемішували 20 хвилин на магнітній мішалці. Через 6 годин отриманий концентрат вносили у кювету ($l = 0,1$ см), попередньо заповнену дистильованою водою, і вимірювали оптичну густину при 660 нм. До інших проб сумішей додавали стандартні добавки солі цинку, вносили по 0,3 г ТФ-КО і виконували експеримент як описано вище. Вміст цинку знаходили, користуючись графічним варіантом методу добавок.

Перевірку правильності отриманих даних здійснювали за методом "внесено-знайдено". Збіжність результатів, отриманих за новою методикою і стандартною підтверджує достовірність їх.

Результати визначення цинку у штучній суміші та статистична обробка їх представлені в табл. 2.

Таблиця 1.

Характеристики комплексів Zn (II) з полімерними іонообмінниками, модифікованими органічними реагентами для ТФС визначення цинку.

Сорбційне концентрування: I – статичні умови; II – динамічні умови. В – на сорбент сорбують комплекс, що утворився в розчині;

С – модифікують сорбент, а потім сорбують Me за рахунок комплексоутворення з іммобілізованим реагентом.

Сорбент (розмір часток, мкм)	Реагент (Me:R)	Спосіб концентрування	V/m, мл/г	t, годин	Аналітичний сигнал (λ, нм)	C _{адс} , мкг/см ³	Область лінійності градуального графіка, n·10 ⁻³ , M	Література
2	3	4	5	6	7	8	9	10
AB-17×8-Cl (100-250)	Еріохромчорний Т (1:1)	I C	50/0,3	0,3	A(680)	0,13	0,2 – 5,0	[1]
AB-17×8-Cl (100-250)	Кислотний хромтемносиній К (1:1)	I C	50/0,3	12	A(580)	0,13	0,2 – 8,0	[2]
KY-2×8	арсеназо III+основний синій К (1:1:1:1)	I C, B	50/0,3	0,3	A(650)	0,13	0,2 – 2,0	[3]
AB-17×8	1-(2-тіазолілазо)-2-нафтол	I C	25/1	0,25	A(580)	0,2	0,01 – 0,075	[4]
Поіакирилїтрилєне волокно, насичєне KY-2	1-(2-піридилазо)-2-нафтол	II C	100/0,01	0,3	F(R)	–	–	[5]
KY-23	1-(2-піридилазо)-2-резорцин (1:1)	I C	~10/0,1	0,5	A(495) В елюваті	0,007	–	[6]

Таблиця 2.

Результати визначення цинку в модельній суміші запропонованим (А) та полярографічним (Б) методами (P=0,95; n=3).

Об'єкт аналізу;	Внесена добавка Zn, мкг	Знайдено Zn у суміші, мкг (А)	S _r	Знайдено Zn у суміші, мкг (Б)	S _r
Проба 1	0	6,5 ± 0,7	0,05	6,2 ± 1,5	0,10
Проба 2	6,0	6,4 ± 1,0	0,06	6,6 ± 1,3	0,08
Проба 3	10,0	6,4 ± 1,0	0,06	6,5 ± 0,7	0,05

Висновки

Таким чином, досліджено комплексоутворення в системі Zn-KO-A. Показано, що міцність бінарного комплексу добре корелюється з міцністю закріплення його на поверхні сорбенту. На основі отриманих даних розроблена нова методика твердофазного спектрофотометричного визначення цинку в штучній суміші. Вона проста у виконанні, перевищує за чутливістю відомі аналогічні методики ТФС визначення [1-5], є експреснішою за методики, які передбачають елювання цинку і визначення його в розчині [6].

Література

- Костенко С.Є., Штокало М.Й. Дослідження взаємодії Cu(II), Pb(II), Zn(II), Hg(II), Cd(II) з твердофазним еріохромчорним Т // Східно-європейський журнал передових технологій, 2006. - Т.6, № 24. - С. 45 – 48.
- Костенко С.Є., Штокало М.Й., Бутенко О.М., Іванова С.М. Комплексоутворення токсичних металів з твердофазним кислотним хромтемносинім К та його аналітичне застосування // Наук. зап. Тернопільського нац. ун-ту. Серія: Хімія, 2006. - № 10. - С. 20 – 26.
- Костенко С.Є., Штокало М.Й. Твердофазна спектрофотометрія – ефективний метод определения тяжелых металлов в пищевых объектах // Журн.аналит.химии, 2004. - Т.59, № 12. - С.1276-1282.
- Брыкина Г.Д., Степанова Н.Л., Стефанов А.В., Крысина Л.С., Белявская Т.А. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение меди, никеля, цинка и кадмия в почвах // Журн. аналит. химии, 1983. - Т.38, № 1. - С. 33 – 37.
- Пивова О.П., Саввин С.Б., Трутнева Л.М. Иммобилизованный 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол и его аналитические свойства // Журн. аналит. химии, 1990. - Т.45, № 3. - С. 476 – 479.
- Пилипенко А.Т., Сафронова В.Г., Закревская Л.В. Модифицирование катионообменника KY-23 4-(2-пиридилазо)резорцином для концентрирования и фотометрического определения тяжелых металлов // Журн. аналит. химии, 1989. - Т.44, № 9. - С. 1594 – 1598.
- Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. - М.: Высшая школа, 1968. - С. 279.
- Живонисцев В.П., Селезнева Е.А. Аналитическая химия цинка. - М.: Наука, 1975. - С. 193.
- Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шлигун О.А. Твердофазная спектрофотометрия // Журн. аналит. химии, 1995. - Т.50, №5. - С. 484 – 491.
- Николас Т.М., Лазарев А.И. Определение железа методом твердофазной спектрофотометрии // Заводская лаборатория, 1992. - Т. 58, №10. - С. 10 – 13.

11. Брыкина Г.Д., Аганова Г.Ф., Калинина В.Ф., Крысина Л.С. Определение микроколичеств урана (VI) методом твердофазной спектрофотометрии // Журн.аналит.химии, 1988 – Т.43, № 8. – С.1461 – 1465.
12. Брыкина Г.Д., Марчак Т.В., Крысина Л.С., Хвостова В.П., Белявская Т.А. Сорбционно-фотометрическое определение палладия в промышленных объектах // Журн.аналит.химии, 1982 – Т.37, № 10. – С.1841 – 1845.
13. Марчак Т.В., Брыкина Г.Д., Белявская Т.А. Сорбционно-фотометрическое определение микроколичеств никеля // Журн.аналит.химии, 1981 – Т.36, № 3. – С. 513 – 517.
14. Костенко Е.Е. Твердофазное спектрофотометрическое определение свинца с использованием арсеназо III // Журн.аналит. химии, 2000. - Т. 55, № 7. - С. 719 - 722.
15. Трофимчук А.К. Эквивалентная степень координации металла как количественная характеристика комплексообразующих сорбентов // Укр. хим. журн, 1990. - Т. 56, № 9. - С. 930 - 935.
16. Филиппов А.П. Модель реакций комплексообразования солей металлов с электронейтральными лигандами, привитыми к поверхности // Теор. и экспер. химия, 1983. - Т. 19, № 4. - С. 463 - 470.
17. Холин Ю.В., Зайцев А.Н., Донская Н.Д. Выбор модели для описания равновесий комплексообразования CoCl_2 с аминопропилкремнеземами в диметилформамиде // Журн. неорг. химии, 1990. - Т. 35, № 6. - С. 1569 –1574.
18. Скопенко В.В., Трофимчук А.К., Зайцев В.П. Исследование взаимодействия ненодных растворов меди (II) и кобальта (II) с γ -(2(8)-метилхинолин)-инопропилаэросилом // Журн.неорг.химии, 1982. – Т. 27, № 10. – С. 2579 – 2585.
19. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ. - М.: Мир, 1986. – С. 475.
20. Запорожець О.А., Петруньок Н.І. Сухан В.В., Тилтін А.К. Сорбційно-спектрофотометричне визначення кобальту (II) та цинку (II) 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолом, іммобілізованим на силікагелі // Укр.хім.журн, 1998. – Т.64, № 9. – С. 50 – 55.
21. Запорожець О.А., Жукова К.М., Боряк А.К., Табеньська Т.В., Іденко В.Б., Сухан В.В. Сорбція кадмію (II) та цинку (II) з галогенідних та тіоніатних розчинів на силікагелі, немодифікованих та модифікованих основними барвниками // Укр. хім.журн, 1998. – Т.64, № 10. – С.114 – 118.