

2. Промышленные хлорорганические продукты. Справочник.//Под.ред. Л.А.Ошина. М: Химия, 1978.
3. Патент України № 2006 09335 від 28.08.2006.
4. Патент України № а 2006 03302 від 27.03.2006.

*Досліджено комплексоутворення  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  з металохромним індикатором еріохромом чорним Т у фазі полімерного сорбенту. Отримані кількісні характеристики складу і стійкості утворених комплексних сполук. Результати досліджень можуть бути використані для створення нових методик комбінованого твердофазного спектрофотометричного визначення  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  у різних об'єктах*

Використання відомих аналітичних реагентів, іммобілізованих на поверхні сорбційних матеріалів дозволяє підвищувати чутливість і вибірковість визначення багатьох елементів; вилучати їх з великих об'ємів розчинів, не використовуючи органічні розчинники; отримувати концентрат визначуваних елементів у місці пробовідбору [1].

Тому створення і аналітичне застосування нових сорбційних матеріалів, модифікованих, зокрема металохромними індикаторами, є перспективним ще й з огляду на розширення можливостей відокремлення, концентрування і простого фотометричного визначення важких металів.

Серед інших похідних хромотропової кислоти зарекомендували себе як перспективні аналітичні реагенти для визначення металів, як в розчині, так і у фазі сорбенту [2]. Щодо використання 1-(1-Окси-2-нафтілазо)-6-нітро-2-нафтол-4-сульфокислоти або еріохром чорного Т (ЕХЧ), то літературна інформація обмежується даними: про комплексометричне визначення  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Ba(II)}$ ,  $\text{In(III)}$ ,  $\text{Mg(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Zr(IV)}$ , р.з.е., наведені також константи комплексоутворення для бінарних сполук  $\text{Ba(II)}$ ,  $\text{Ca(II)}$ ,  $\text{Mg(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ , і  $\text{Zn(II)}$  [3]; про фотометричне визначення  $\text{Zr(IV)}$  в розчині [4] і у твердій фазі [5] (табл. 1). Видно, що ЕХЧ може бути ефективно використаний для чутливого і селективного твердофазного спектрофотометричного (ТФС) – визначення важких металів аналогічно системі з цирконієм. Тому метою роботи стало дослідження взаємодії  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  з твердофазним ЕХЧ. Вибір металів обумовлений необхідністю удосконалення контролю якості харчової продукції та сировини на вміст згаданих металів.

Вихідні 0,1М розчини нітратів  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Hg(II)}$  готували розчиненням точних наважок солей в 1 М розчині  $\text{HNO}_3$ ; 0,1 М розчин хлориду  $\text{Cd(II)}$  – розчиненням наважки в 1 М розчині  $\text{HCl}$ . Розчини солей  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  і  $\text{Cd(II)}$  стандартизували комплексометрично; розчин солі ртуті – йодоме-

трично. Робочі  $1 \cdot 10^{-3}$  М розчини солей досліджуваних металів готували розведенням вихідних розчинів 1 М  $\text{HNO}_3$  або 1 М  $\text{HCl}$ . Розчин  $1 \cdot 10^{-3}$  М ЕХЧ готували розчиненням точної наважки хімічно чистого препарату у водно – етанольній суміші (1 : 1).

В роботі використовували аніонообмінник АВ-17х8 у  $\text{Cl}^-$  формі зеренням 0,50 мм, який готували до роботи за методикою [6].

Сорбцію ЕХЧ аніонообмінником і металів модифікованим сорбентом вивчали в статичних умовах, використовуючи наважки по 0,3 г. Спектри світлопоглинання знімали, користуючись спектрофотометром СФ-46, оптичну густину розчинів і твердих концентратів вимірювали на фотоелектроколориметрі КФК-3 при  $l = 1$  см відносно  $\text{H}_2\text{O}$  (для розчинів) і  $l = 0,1$  см відносно АВ-17х8-Cl (для твердих фаз) при  $\lambda_{\text{опт}}$ . Кислотність розчинів контролювали іономіром И-160.

Підготовка проби до фотометрування описана в роботі [7]

Результати дослідження сорбції ЕХЧ представлені на рис. 1 і 2. Видно, що з водно – етанольної суміші при  $\text{pH} \approx 6$  сорбується  $\approx 98\%$  ЕХЧ протягом 2-х годин. Питання сорбції і десорбції ЕХЧ з розчинів органічних розчинників, а також кислот і основ розглянуті в [8].

Ізотерму сорбції ЕХЧ можна умовно віднести до L2 типу ( $a = 1,51 \cdot 10^{-5}$  моль/г) за класифікацією Парфіта і Рочестера [9], що вказує на міцне закріплення молекул модифікатора на поверхні. В оптимальних умовах ЕХЧ знаходиться у вигляді аніону  $\text{H}_2\text{Ind}^-$  ( $\text{pK}_a = 6,4$ ) [3]. Тобто приєднання його до матриці відбувається за рахунок дисоційованої сульфогрупи  $\text{H}_2\text{Ind}$  ( $\text{pK}_a = 3,9$ ) [3], як і у інших модифікаторів – похідних хромотропової кислоти [8], а фенольні гідроксогрупи залишаються вільними для комплексоутворення з іонами металів ( $\text{pK}_a = 11,5$ ,  $\text{Hind}^{2-}$ ) [3].

Концентрації металів у рівноважних розчинах визначали фотометрично за допомогою арсеназо III ( $\text{Cu(II)}$  [10]), сульфоназо III ( $\text{Pb(II)}$  [11],  $\text{Hg(II)}$ ), ксиленолового оранжевого ( $\text{Zn(II)}$  [12]). Результати представлені на рис. 1 і 2 та в табл. 2. Видно, що всі

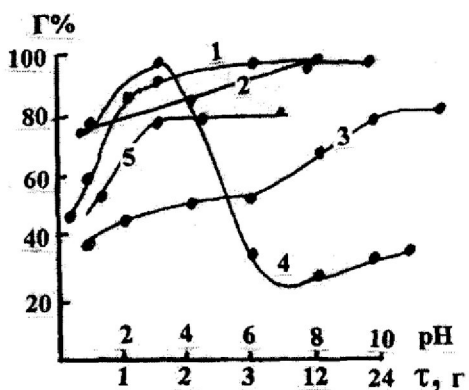
№ 183513 (2006)

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ $\text{Cu(II)}$ , $\text{Pb(II)}$ , $\text{Zn(II)}$ , $\text{Hg(II)}$ , $\text{Cd(II)}$ З ТВЕРДОФАЗНИМ ЕРІОХРОМОМ ЧОРНИМ Т.

Є.Є. Костенко

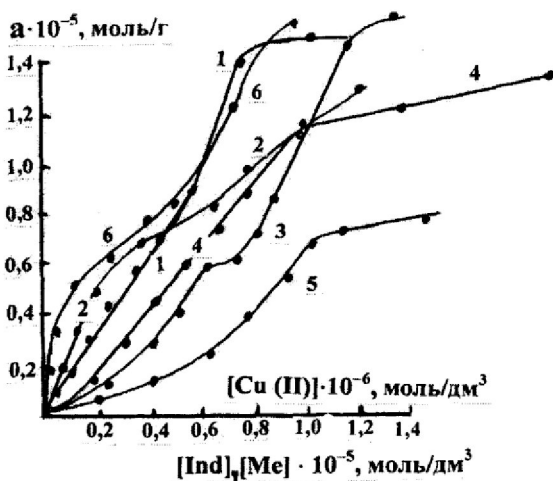
М.Й. Штокало

досліджувані системи крім системи з Cd(II) характеризуються високою контрастністю; широким діапазоном оптимальних значень рН – від 3,0 до  $\approx$  7,0. Системи (крім Hg(II)-ЕХЧ-АВ-17 $\times$ 8) характеризуються також широким діапазоном лінійності градувальних графіків. Селективність твердофазних реакцій досліджуваних металів з ЕХЧ може бути підвищена використанням маскуючих реагентів. Найшвидше рівновага встановлюється в системах Pb(II) і Zr(II)-ЕХЧ-АВ-17 $\times$ 8 (протягом 20 хвилин).



**Рисунок 1.** Залежності Г% = f (τ) для систем ЕХЧ-АВ-17 $\times$ 8 (1), Cu (II) (2)-, Hg (II) (3)-ЕХЧ-АВ-17 $\times$ 8 і Г% = f (рН) для систем Cu (II) (4)-, Hg (II) (5)-ЕХЧ-АВ-17 $\times$ 8 ( $m_c = 0.3$  г,  $V = 150$  см<sup>3</sup> (1);  $V = 50$  см<sup>3</sup> (2-5))

На рис. 2 представлені ізотерми сорбції металів, які можна віднести до: L3 типу (Cu), що може свідчити про міцне вертикальне закріплення комплексу Cu(II) на поверхні сорбенту, відсутність взаємодії між адсорбованими молекулами, паралельну орієнтацію їх між собою; ізотерми сорбції Pb(II), Zn(II), Cd(II) можуть бути віднесені до змішаного типу. Тобто початкова ланка S1 – типу повільно переходить у наступну круту L3 – типу, що відповідає достатньо міцному закріпленню забарвленого комплексу на поверхні сорбенту.



**Рисунок 2.** Ізотерми сорбції ЕХЧ(1) на АВ-17 $\times$ 8, Cu (II) (2), Pb (II) (3), Zn (II) (4), Hg (II) (5), Zr (IV) (6), на ЕХЧ-АВ-17 $\times$ 8 ( $m_c = 0.3$  г,  $V = 150$  см<sup>3</sup> (1);  $V = 50$  см<sup>3</sup> (2-5))

Початкова ланка ізотерми сорбції Hg(II) може бути віднесена до S3 типу, що вказує на вісність міцного зв'язку комплексу з матрицею, тоб сила взаємодії між адсорбованими молекулами комплексу більша за силу взаємодії між розчином со меркурію і твердофазним ЕХЧ; спостерігається значна адсорбція розчинника (води) і полімолекуляр адсорбція. Всі ізотерми лінеаризовані у координат [C]/a – [C].

Величини максимальної ємності за металами н ведені у табл. 3. Видно, що вони приблизно дорівнюють ємності аніоніту за модифікатором, що може вкзувати на утворення бінарних твердофазних сполу еквімолярним співвідношенням компонентів.

При розгляді хімізму комплексоутворення у д сліджуваних твердофазних системах спочатку р глядали ці процеси в розчині, оскільки аналогія в н дозволяє отримати попередню інформацію про скл утворюваних сполук. Дані про взаємодію досліджуван металів з ЕХЧ у розчині наведені у табл. 1.

**Таблиця 1.**

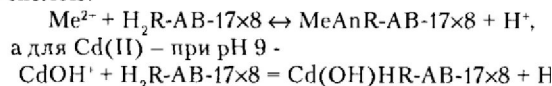
Метрологічні характеристики систем Me – ЕХЧ (К-комплексонометричне; Ф-фотометричне; ТФС-твердофазне спектрофотометричне визначення)

Me	Умови визначення	Чутливість визначення	Me : R	lg β
Ba (II)	pH 10.5, аміачний буфер+редзонат Na (К)	–	1 : 1	3.0
Cd (II)	pH 6.8-11.5, аміачний буфер. Визначенню заважають: Zn(II), Al(III), Ti(IV), л.з.м. (К)	–	–	–
In (III)	pH 8-10, аміачний буфер, гарячий р-н тартрату (К)	–	–	–
Mg (II)	pH 10, аміачний буфер. Визначенню заважають л.з.м., Cu(II), Ni(II), Co(II) Fe(III), Mn(II), Al(III) (К)	–	1 : 1	7.0
Mn (II)	pH 8-10, аміачний буфер, аскорбінова к-та, триетаноламін. Визначенню заважають Me(II), Fe(III), Al(III) (К)	–	1 : 1 1 : 2	9.6 17.6
Hg (II)	pH 8, аміачний буфер. Визначенню заважають Me(II), Fe(III), Al(III), J <sup>-</sup> (К)	–	–	–
Pb (II)	pH 10, аміачний буфер, тартрат. Визнач. заважають: л.з.м., Zn(II) важкі Me (К)	–	–	–
РЗЕ	pH 8-9, аміач. буфер, тартрат (К)	–	–	–
Zn (II)	pH 6.8-10, аміачний буфер, тартрат. Визначенню заважають: л.з.м., Zn(II) важкі Me (К)	–	1 : 1 1 : 2	12.9 60.0
Zr (IV)	0.5-2 М НСІ (100°C) (К) 1 М НСІ, λ=540 нм (фот.) pH 2, λ=555нм, ГТ (0.01-4) · 10 <sup>-5</sup> М (ТФС). Визначенню заважають: л.з.м., важкі Me	ε=1.8 · 10 <sup>4</sup> , М.В. = = 0.0096 мкг	– 1 : 2 1 : 2	– – 10.24±0.06

Збіжність максимумів спектрів світлопоглинання досліджуваних комплексів в розчині і у фазі сорбент свідчить про ідентичність складу в обох випадках.

Далі для бінарних твердофазних систем визначли характеристики стійкості комплексів, враховуюч стан досліджуваних іонів металів у рідкій фазі, з як відбувається сорбція, в оптимальних значеннях рН.

Для Cu(II), Pb(II), Zn(II) і Hg(II) комплексоутворення розглядалось при рН 3 і може бути представл но схемою:



**Таблиця 2.**

Метрологічні характеристики ТФ систем Me-EХЧ ( $m_c = 0,3 \text{ г}$ ,  $V = 50 \text{ см}^3$ )

Me	pH <sub>опт</sub>	$\lambda_{\text{опт}}$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм	Діапазон лінійності ГГ, $\mu\text{г} \cdot 10^5, \text{М}$	М.в. $\text{мкг}/\text{см}^3$	$\tau$ , год	Вплив заважаючих іонів
1	2	3	4	5	6	7	8
Cu (II)	3-5	680	100	1,0 - 3,2	0,064	12	1:1-Pb(II),Hg(II),Zn(II); 1:5-Fe(III); 1:100-o(II), Al(III),Sn(IV); 1:500-Cd(II); 1:1000-л.з.м., $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{J}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{F}^-$
Pb (II)	3-9	700	100	0,2 - 5,0	0,41	0,3	1:1-Zn(II); 1:5-Sn(II), Fe(III); 1:10-Cu(II), Hg(II); 1:100-Co(II), Al(III); 1:500-Cd(II), $\text{F}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{Ac}^-$ , $\text{Ta}$ rrr; 1:1000- $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{H}_2\text{PO}_4^-$
Zn (II)	3-7	680	100	0,2 - 8,0	0,13	0,3	1:1-Pb(II); 1:5-Fe(III) 1:10-Cu(II),Hg(II); 1:100-Co(II),Al(III), Zr(IV),л.з.м., $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{Ta}$ rrr, Citr; 1:500-Cd(II), $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{F}^-$ , $\text{Ac}^-$ ; 1:1000- $\text{NO}_3^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{J}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{Cl}^-$
Hg(II)	3-7	700	60	0,1 - 1,0	0,2	12	1:1-Pb(II),Cu(II),Zn(II); 1:5-Fe(III); 1:100-Co(II),Al(III),Sn(IV),Zr(IV), л.з.м., $\text{Br}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{F}^-$ ; 1:500-Cd(II); 1:1000- $\text{NO}_3^-$
Cd (II)	9-12	640	20	1,3 - 8,0	0,13	12	1:1-Hg(II),Pb(II), Fe(III),Cu(II),Zn(II), Sn(IV),Zr(IV),Ti(IV); 1:50- $\text{Br}^-$ , $\text{J}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ ; 1:100- $\text{NO}_3^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{Ac}^-$ ; л.з.м.,Co(II), Al(III); 1:1000- $\text{NO}_3^-$ , $\text{F}^-$ , Citr
Zr (IV)	2	555	25	0,01 - 4,0	0,096	0,3	1:1- $\text{F}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ ; 1:10- $\text{CN}^-$ , 1:1000- $\text{O}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ ,Co(II), Fe(III),Pb(II),Zn(II),Cr(III),Cu(II),л.з.м.,Al(III)

Оскільки раніше було встановлено, що на комплексоутворення металів з реагентами впливає полімерна матриця сорбента [13], обчислювати константу стійкості, очевидно, некоректно. Тому знаходили умовні константи стійкості за схемою, описану в роботах [14,15].

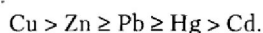
**Таблиця 3.**

Результати вивчення комплексоутворення в ТФ системах Me-EХЧ

( $n = 5$ ,  $P = 0,95$ ,  $m_c = 0,3 \text{ г}$ ,  $V = 50 \text{ см}^3$ , A- АВ-17×8)

Me	Тип ізо-терми	$a \cdot 10^{-5}$ , моль/г	Склад комплексу	$\lg\beta_{\text{св}}$	Коефіцієнт концентрування, $\text{см}^3/\text{г}$
1	2	3	4	5	6
Cu(II)	L3	1,31	CuHR'-A	$6,39 \pm 0,05$	1667
Pb(II)	S1-L3	1,47	PbHR'-A	$4,35 \pm 0,04$	1000
Zn(II)	S1-L3	1,34	ZnHR'-A	$4,75 \pm 0,05$	667
Cd(II)	S1-L3	1,43	Cd(OH)HR'-A	$3,76 \pm 0,07$	667
Hg(II)	S3	1,31	HgHR'-A	$4,16 \pm 0,05$	1667

Тобто комплексоутворення в системах відбувається за рахунок заміщення гідрогену в гідроксо - групі і координаційного зв'язку з нітрогеном азо - групи з утворенням одного циклу. При цьому утворюються сполуки середньої міцності, що підтверджується величинами умовних констант стійкості. За цими показниками досліджувані метали можна розташувати у наступний ряд:



**Висновки**

Отримано новий твердофазний барвник ЕХЧ-АВ-17×8, який за своїми аналітичними характеристиками перевищує модифікатор – ЕХЧ. Твердофазний ЕХЧ може бути використаний для створення нових методик визначення досліджуваних металів в об'єктах харчової технології, біотехнології та доквілля.

**Література**

1. Запорожець О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии, 1997. – Т. 66, № 7. – С. 702 – 712.
2. Kostenko E.E. The modified by the dye polymeric ionites in the hybrid spectroscopic methods of analysis // Proc.International Conf. "Analytical chemistry & chemical analysis – Kyiv (Ukraine), 2005. – P.104.
3. Бишон П. Индикаторы: Пер. с англ.–М.:Мир, 1979. – ч. 1. –398 с.; ч.2.–402 с.
4. Бабко А.К., Василенко В.Т. Сравнение реактивов для колориметрического определения циркония // Укр.хим.журн., 1960. – Т.26, № 3. – С.515 – 518.
5. Штокало М.Й., Костенко Е.Е., Жук И.З. Определение микроколичеств циркония методом производной твердофазной спектрофотометрии // Журн.аналит.химии, 1991. – Т.46, № 6. – С.1093-1097.
6. Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. – М.: Высшая школа, 1968. – С. 279.
7. Kostenko E.E. Solid phase spectrophotometric determination of copper (II) using SPADNS // Functional Materials, 4, 671 (2003).
8. Костенко Е.Е., Штокало М.Й. Твердофазная спектрофотометрия–эффективный метод определения тяжелых металлов в пищевых объектах // Журн.аналит.химии, 2004. – Т.59, № 12. – С.1276-1282.
9. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986, 475 с.
10. Костенко Е.Е., Ковбаса В.М., Бутенко О.М., Кабан О.П. Фотометричне визначення мікроколікостей купруму в нових харчових продуктах // Наукові праці УДУХТ, 2002. - № 11 – С.75-76.
11. Костенко Е.Е., Христиансен М.Г., Бутенко Е.Н. Фотометрическое определение микроколичеств свинца в питьевой воде с помощью сульфоназо III // Химия и технология воды, 2002. - № 6. – С. 324-328.
12. Гуркина Т.В., Игошкин А.М. Фотометрическое определение микрограммовых количеств меди, цинка, свинца в природных водах с использованием ксиленолового оранжевого // Журн. аналит. химии, 1965. – Т. 20, В. 7. – С. 778 – 782.