

**Обов'язкові бібліографічні дані на документ, який подається в
Інституційний репозитарій (eNUFTIR)**

***Костенко Єлизавета Євгеніївна – завідувач кафедри аналітичної хімії
НУХТ, факультет ХЕТОП***

1. АВТОРИ – Костенко Єлизавета Євгеніївна, Kostenko Elizaveta Evgenevna, Костенко Єлизавета Євгеніївна

Штокало Мирослава Йосипівна, Shtokalo Miroslava Iosifovna, Штокало Мирослава Йосипівна

Христіансен Маргарита Георгіївна, Hristiansen Margarita Georgievna, Христіансен Маргарита Георгиевна

Іванова Світлана Михайлівна, Ivanova Svetlana Mihailovna, Іванова Светлана Михайловна

2. НАЗВА ДОКУМЕНТУ – стаття:

«Дослідження взаємодії Zr (IV) з твердофазним реагентом сульфоназо III та його аналітичне застосування»

«Изучение взаимодействия Zr (IV) с твердофазным реагентом сульфоназо III и его аналитическое применение»

«The complexing Zr (IV) with the solid phase sulphonazo III consider and analytical use this»

3. Ключевые слова: - твердофазное спектрофотометрическое определение металлов, иммобилизованные красители, анализ сплава.

Ключові слова: твердофазне-спектрофотометричне визначення металів, іммобілізовані барвники, аналіз сплаву.

Key words: the interface spectrophotometric definition of the metal ions, the immobilized dyes, the analysis of alloy.

4. АНОТАЦІЯ. Досліджено комплексоутворення Zr(IV) з металохромним індикатором сульфоназо III (СФАЗ) у твердій фазі. Отримані кількісні характеристики складу і стійкості утвореної сполуки. Результати використані для створення методики твердофазного спектрофотометричного визначення Zr(IV).

Изучено комплексообразование Zr(IV) с металлохромным индикатором сульфоназо III (СФАЗ) в твердой фазе. Получены количественные характеристики состава и стойкости образующегося соединения. Результаты использованы для создания методики твердофазного спектрофотометрического определения Zr(IV).

The sorption and complexing of Zr (IV) with the sulphonazo III in the solid phase has been considered. Quantitative characteristics of the compounds stability has been obtained. The procedur for determining of Zr (IV) in the alloy has been discribe.

7. Дослідження взаємодії Zr (IV) з твердофазним реагентом сульфоназо III та його аналітичне застосування / Є. Є. Костенко, М. Й. Штокало, М. Г. Христіансен, С. М. Іванова // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, № 1. – С. 138 – 141.

Є.Є. Костенко, М.Й. Штокало, М.Г Христіансен, С.М. Іванова

**Дослідження взаємодії Zr(IV) з твердофазним
реагентом сульфоназо III та його аналітичне застосування**

*Кафедра аналітичної хімії Національного університету харчових технологій, вул.
Володимирська, 68, Київ, 01033, Україна, E-mail: kee@nuft.edu.ua*

Вступ

Одним з перспективних комбінованих методів визначення мікрокількостей важких металів, зокрема Zr(IV), є твердофазна спектрофотометрія (ТФС).

Використання різних сорбційних матеріалів, модифікованих специфічними аналітичними реагентами для попереднього сорбційного вилучення та концентрування важких металів є важливим напрямком підвищення чутливості та вибірковості аналізу, дозволяє безпосередньо на місці відбору проби отримати концентрат різних співіснуючих форм важких металів, придатний для подальшого транспортування та аналізу в стаціонарній лабораторії. А поєднання сорбційного концентрування з наступним фотометричним визначенням безпосередньо у твердій фазі, дає можливість підвищити експресність визначення і уникнути забруднення проби за рахунок скорочення операцій і використання ультразвукової (УЗ) пробопідготовки.

Літературна інформація про ТФС вивчення комплексоутворення Zr(IV) з барвниками, іммобілізованими на полімерному аніонообміннику АВ-17×8 та наступне визначення цього металу безпосередньо у фазі сорбенту обмежується роботами [1-3].

Дані щодо взаємодії Zr(IV) з реагентом біс-[3-(8-аміно-1-оксі-3,6-дисульфо-2-нафтилазо)-4-оксіфеніл] сульфеном або сульфоназо III (СФАЗ, H₆R) у розчині й у твердій фазі відсутня в літературі. Зважаючи на те, що Zr(IV) є одним з важких металів, що використовуються в металургійній та атомній промисловості, з одного боку, а СФАЗ – є

перспективним аналітичним реагентом для визначення мікрокількостей Pb(II), Hg(II), Cu(II), Sr(II) тощо як у розчині, так і у фазі АВ-17×8, з іншого (табл. 1), цікаво було дослідити ці питання і для системи Zr(IV) – СФАЗ з метою створення нової методики ТФС – визначення Zr(IV) у різних об'єктах, а також поповнення банку даних ТФС визначень важких металів.

I. Методика експерименту

Вихідний розчин хлориду Zr(IV) готували розчиненням точної наважки солі в 1 М розчині HCl і стандартизували гравіметрично. Робочий 1·10⁻³ М розчин хлориду цирконію готували розведенням вихідного 1 М HCl.

В роботі використовували аніонообмінник АВ-17×8 в СГ - формі зерненням 0,50 мм, який готували до роботи за методикою, описаною в [4].

Підготовлений сорбент модифікували водним розчином хімічно чистого СФАЗ фірми Merk з розрахунку $\approx 0,01$ г СФАЗ на 1 г повітряно сухого АВ-17×8-С1 і визначали вміст СФАЗ у сорбенті як це описано в [5]. Отриманий твердофазний СФАЗ представляє собою прозорі фіолетові гранули, які добре пропускають світло.

Сорбцію Zr(IV) модифікованим сорбентом вивчали в статичних умовах, використовуючи наважки по 0,3 г. Концентрацію Zr(IV) у рівноважних розчинах визначали фотометрично за допомогою ксиленолового оранжевого [6].

Оптичну густина твердих концентратів вимірювали на КФК-3 ($\ell = 0,1$ см), при оптимальній довжині хвилі ($\lambda_{\text{опт}}$) відносно АВ-17×8, а розчинів при $\ell = 1$ см відносно H₂O; кислотність контролювали на іонімірі И-160. Спектри світлопоглинання знімали на спектрофотометрі SPECORD UV VIS, дифузного відбиття – SPECORD M 40.

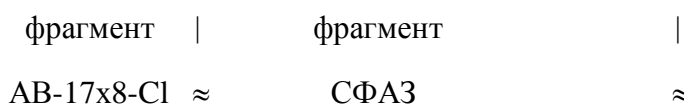
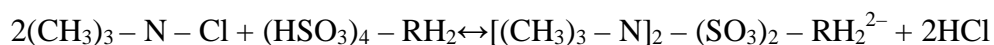
Підготовка твердої проби до фотометрування полягала в отриманні світлопоглинаючого шару концентрата, рівномірно розташованого в кюветі. Для вимірювань використовували кварцеві кювети з паралельними стінками, які заповнювали водою. Концентрат переносили в кювету за допомогою піпетки, іншу кювету аналогічно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

II. Аналіз експериментальних результатів

Вивчення сорбції СФАЗ з розчинів органічних розчинників (етанолу, ацетону, диметилсульфоксиду, диметилформаміду, бензолу, толуолу, гексану) показало, що СФАЗ

сорбується дуже повільно, або взагалі не сорбується. З водного розчину СФАЗ кількісно сорбується без втрат протягом 6 годин. Оптимальним значенням рН ($\text{pH}_{\text{опт}}$) є 6,3.

СФАЗ є аналогом хромотропової кислоти і містить дві фенольні оксигрупи, здатні до комплексоутворення з іонами металів. Показники їх констант іонізації дорівнюють 11,7 і 14,5 [8]. Ступінь зв'язування солей металів у комплекси такими лігандами в умовах домінування кислотної форми реагента зростає зі збільшенням рН. В нашому випадку при сталому значенні іонної сили цього не відбувається. Тому можна зробити припущення, що центральний іон координує іони оксигену однієї з чотирьох сульфогруп СФАЗ і атоми нітрогену розташованої поряд азо-групи. При $\text{pH}_{\text{опт}}$, сульфогрупи СФАЗ іонізовані в розчині [8] і беруть участь крім комплексоутворення і у іммобілізації барвника на поверхні АВ-17×8 за схемою



Умови десорбції СФАЗ, як і для інших барвників – похідних хромотропової кислоти, аналогічні описаним в [5]. На рис. 1 представлена ізотерма сорбції СФАЗ на АВ-17×8. За класифікацією Г. Парфіта і К. Рочестера її можна віднести до L 2 типу [9], що може свідчити про міцне закріплення модифікатора на поверхні.

При встановленні оптимальних умов комплексоутворення цирконію з СФАЗ у фазі сорбенту досліджувались нормовані спектри світлопоглинання і дифузного відбиття. Батохромний зсув максимуму спектра комплексу на 40 нм і гіперхромний ефект вказують

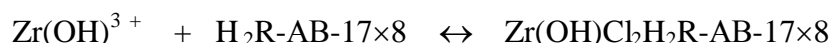
на можливість утворення комплексної сполуки цирконію у твердій фазі. Максимальна сорбція (88,75 %) цирконію досягається в широкому інтервалі рН 2-7 за 3 години контакту фаз з об'єму 50 см³ причому протягом перших 20 хвилин сорбується 70 % цирконію. Кількісна сорбція можлива також з 300 см³ розчину в оптимальних умовах. Коефіцієнт концентрування складає при цьому 1000 см³/г. Закон Бера виконується в інтервалі концентрацій цирконію (2,0– 40,0) · 10⁻⁵ М і описується рівнянням $\Delta A = 0,012 + 0,011 \cdot m_{Zr}$, мкг; межа виявлення в оптимальних умовах становить – 0,18 мкг/см³ (V=50 см³). $\lambda_{opt} = 660$ нм. Цирконій практично не сорбується основою.

На комплексоутворення цирконію з СФАЗ-АВ-17×8 при рН 2 впливають: еквімолярні кількості плюмбуму (II), меркурію (II), оксалатів, цитратів; 10-кратні – тартратів; 50-кратні

феруму, стануму; 100-кратні титану, кадмію; 1000-кратні л.з.м., купрум, цинку, іодидів, сульфатів, тиосульфатів, фторидів, ацетатів.

На рис.1 представлена ізотерма сорбції цирконію, яка може бути віднесена до змішаного типу і лінеаризована у координатах $[C] / a - [C]$. Тобто початкова ланка S1-типу повільно переходить у наступну круту – L3-типу, що відповідає достатньо міцному закріпленню забарвленого комплексу на поверхні аніоніту. Відсутність насичення свідчить про полімолекулярну адсорбцію. Приєднання цирконію до модифікатора некомпланарне. Молекули комплексу розташовані вертикально до поверхні аніонообмінника. Для розрахунку умовної константи стійкості, як і в попередніх випадках, використовували початкову ланку ізотерми сорбції, де ємність модифікованого сорбенту за цирконієм (1,35 · 10⁻⁵ моль/г) близька його ємності за модифікатором (1,49 · 10⁻⁵ моль/г). Це може вказувати на утворення комплексу з еквімолярним співвідношенням компонентів, що підтверджується також збіжністю максимумів спектрів світлопоглинання комплексу цирконію з СФАЗ у розчині і у твердій фазі.

З літератури [12] відомо, що цирконій при рН 2 (HCl) знаходиться у гідролізованому стані у вигляді іонів $Zr(OH)^{3+}$. Тоді взаємодію в твердій фазі можна представити наступним чином:



з утворенням одного циклу за рахунок зв'язку з киснем сульфо-групи і координації нітрогена азо-групи. Співвідношення компонентів у ТФ комплексі та середнє значення умовної константи стійкості знайдені за схемою, наведеною в [5.]. Встановлено, що $\lg \beta_{ум} = 6,03 \pm 0,06$. Отримані дані використані для розробки нової методики визначення Zr(IV).

Методика визначення цирконію в стандартному зразку мідного сплаву № 534 (ЛСО ін-ту «Гипроцветметобработка») за допомогою ТФ СФАЗ

Склад зразка (%): Co – 0,2; Pb – 0,02; Fe – 0,1; Sn – 0,006; Ni – 0,6; Cr – 0,3; Zn – 0,01; Cu – 98,3; Ti – 0,02; Si – 0,1; Zr – 0,03.

Наважку (0,03 г) сплава вносять у платинову чашку, додають 7 см³ HNO₃ (1 : 1), 2 см³ HF і нагрівають до повного розчинення сплава. Потім чашку охолоджують, додають 5 см³ H₂SO₄ конц. і упарюють до початку виділення густих білих парів. охолоджують, солі розчиняють у 50 см³ 2 М HCl: 1 см³ приготовленого розчину зразка вносять у стакан, додають 1 см³ 1 % гідроксиламіну, розводять до 50 см³ і створюють рН 2,0, вносять 0,3 г ТФ СФАЗ і перемішують 20 хвилин, залишають на 3 години. Потім сорбент вносять у кювету (ℓ=0,1см) і вимірюють оптичну густину при 660 нм відносно АВ-17×8-С1.Вміст цирконію знаходять за методом добавок. Результати представлені в табл. 2.

Висновки

1. При дослідженні комплексоутворення Zr(IV) з твердофазним барвником СФАЗ-АВ-17×8: встановлено, що в системі утворюється бінарна комплексна сполука з еквімолярним

співвідношенням компонентів, визначені оптимальні умови взаємодії Zr(IV) зі СФАЗ у фазі сорбенту, обчислена умовна константа стійкості твердофазної бінарної комплексної сполуки ($\lg\beta_{\text{ум}} = 6,03 \pm 0,06$).

2. Отримані дані використані для розробки нової методики ТФС визначення мікрокількостей Zr(IV) у мідному сплаві. Правильність отриманих даних визначені методом “внесено-знайдено”. Збіжність результатів, отриманих за новою методикою і стандартною, підтверджує достовірність їх. Методика характеризується достатньою точністю і відтворюваністю результатів.

Література

- [1]. Г.Д. Брыкина, Д.Ю. Марченко, О.А. Шпигун. Твердофазная спектрофотометрия // *Журн. аналит. химии*, **50** (5), сс.484-491 (1995).
- [2]. М.И. Штокало, Е.Е. Костенко, И.З. Жук. Определение микроколичеств циркония методом производной твердофазной спектрофотометрии // *Журн. аналит. химии*, **46** (6), сс. 1093 – 1096 (1991).
- [3]. Є.Є. Костенко, М.Й. Штокало, О.М. Бутенко, С.М. Іванова. Комплексоутворення токсичних металів з твердофазним кислотним хромтеносинім К та його аналітичне застосування // *Наук.зап. Терноп. пед. ун-ту ім.В.Гнатюка.Сер.Хімія*, **10**, сс.20-27 (2006).
- [4]. Б.В. Айвазов *Практическое руководство по хроматографии*. Высшая школа, М. 279 с, (1968).
- [5]. Е.Е. Костенко, М.И. Штокало. Твердофазная спектрофотометрия – эффективный метод определения тяжелых металлов в пищевых объектах // *Журн. аналит. химии*, **59** (12), сс. 1276-1282 (2004).
- [6]. З. Марченко. *Фотометрическое определение элементов*: Пер. с польск. Мир, М. 501 с. (1971).
- [7]. Т.М. Николаева, А.И. Лазарев. Определение железа методом твердофазной спектрофотометрии // *Заводск. лабор.*, **58** (10), сс. 10 – 19 (1992).
- [8]. В. Budesinsky, D. Vrzalova. Spectrophotometric determination of Barium and Sulphates by Means of Sulphonazo III. // *Z. Anal. Chem*, **210** (3) pp. 161 – 166 (1965).
- [9]. Г Парфит, К. Рочестер. *Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел*: Пер. с англ. Мир, М. 475 с (1968).
- [10]. Г.Д. Брыкина, Л.С. Крысина, В.М. Иванов. Твердофазная спектрофотометрия // *Журн.аналит.химии*, **43** (9), сс. 1547 – 1560 (1988).
- [11]. Т.В. Марчак, Г.Д. Брыкина, Т.А. Белявская. Сорбционно - фотометрическое определение микроколичеств никеля // *Журн. аналит. химии*, **36** (3), сс. 513 – 516 (1981).
- [12]. К.А. Краус, Ф. Нельсон. *Химия ядерного горючего*: Пер. с англ. Госхимиздат, М. 353 с (1956).

Таблиця 1

Літературна інформація щодо ТФС визначення Zr (IV)

Сорбент (розмір часток, мкм)	Реагент (Me:R)	Спосіб концен- труван- ня	V/m, мл/г	τ, хв	Аналітичний сигнал (λ, нм)	C _{мін} , мкг/л	Обл. лінійн. градуваль- ного графіка мкг/л
Дауекс 1×8-Cl (40-70)	КО, F ⁻ (1:2:1)	Iв	500/0,15	40	A(583,800)	–	8-20
AB-17×8-Cl (100-250)	КО (1:1)	Iс	10/0,3	60	A(560)	–	100-1800
AB-17×8- ОН (100-250)	ЕХЧ (1:2)	Iс	1000/0,3	20	A(555)	9,6	20-2000
КУ-2	морин	Пв	50/0,2	10	Iфл(520)	1	1-100
Сефадекс G-25	морин	Пв	50/0,2	10	Iфл(520)	1	1-100
AB-17×8-Cl (100-250)	КХТС	Iс	500/0,3	20	A(460)	180	90-7200

Сорбційне концентрування в: I – статичних умовах; II – динамічних умовах;

B – на сорбент сорбують комплекс, що утворився в розчині;

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

Таблиця 2

Результати визначення цирконію у сплаві пропонованим (А) та фотометричним с АРС (Б) методами (P=0,95; n=3)

Об'єкт аналізу;	Внесено Zr, мкг	Знайдено Zr у зразку, мкг	S _r	Знайдено Zr у зразку, мкг	S _r
--------------------	--------------------	------------------------------	----------------	------------------------------	----------------

		(A)		(B)	
Проба 1	9,0	$9,2 \pm 2,0$	0,09	$9,0 \pm 1,5$	0,07
Проба 2	10,0	$20,0 \pm 2,4$	0,05	$18,8 \pm 2,1$	0,04
Проба 3	20,0	$30,0 \pm 2,2$	0,03	$28,9 \pm 2,0$	0,03

Тобто у зразку знайдено $(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \% \text{ Zr}$ ($n = 3; P = 0,95$). Помилка визначення складає 2,22 %.

Рис.1 Ізотерми сорбції СФАЗ (1) на АВ-17×8-С1, Zr (IV) (2) на СФАЗ-АВ-17×8 (рН 6,3 (1), рН 2 (2), $m_c=0,3$, $V=50 \text{ см}^3$, $\tau=20 \text{ хв}$, $\ell=0,1 \text{ см}$, к.пр. - АВ-17×8).

