

УДК 543.420.62:546.831

© 1991 г.

М. И. ШТОКАЛО, Е. Е. КОСТЕНКО, И. З. ЖУК

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ
ПРОИЗВОДНОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ**

Создание новых комплексообразующих сорбентов и использование их для концентрирования и разделения элементов является одним из наиболее перспективных направлений аналитической химии [1-4]. Различают два типа указанных сорбентов. Одни из них получают введением комплексообразующих фрагментов в структуру полимерных матриц при их синтезе - это ионообменники с привитыми хелатообразующими группировками [5]. Другую группу составляют модифицированные сорбенты, которые получают сорбцией органических реагентов обычными ионообменниками. Существенным преимуществом последних является простота их синтеза.

Особый интерес среди модифицированных сорбентов представляют те, которые позволяют сочетать одновременно концентрирование микроколичеств элементов с последующим фотометрическим определением их в фазе сорбента [6]. Сорбционно-фотометрический метод получает в последнее время все большее признание благодаря избирательному концентрированию и непосредственному определению оптической плотности концентрата без элюирования сорбированных элементов, что дает возможность значительно повысить эффективность определений.

Цель настоящей работы - создание комплексообразующего сорбента, модифицированного эриохромовым черным Т (ЭХЧ Т) и использование его для спектрофотометрического определения циркония в фазе сорбента. Комплексообразование циркония с ЭХЧ Т в водном растворе рассмотрено ранее [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. В работе использовали кондиционный анионообменник АВ-17×8 зернением 0,10-0,25 мм. $1,0 \cdot 10^{-3}$ М раствор ЭХЧ Т готовили растворением точной навески реагента х. ч. в этаноле. Исходный раствор циркония (IV) получали растворением $ZrCl_4$ в 5 М HCl. Содержание циркония устанавливали гравиметрически. Из этого раствора разбавлением готовили 10^{-5} М раствор $ZrCl_4$, который использовали для исследований.

Синтез модифицированного сорбента. 10 г АВ-17×8 замачивали в воде и оставляли на сутки. Затем сливали воду; переводили сорбент в колонку, пропускали через нее 150 мл 0,1 М раствора NaOH в течение 6 ч и промывали водой до нейтральной реакции. Сорбент переносили в стакан, приливали 200 мл $2,5 \cdot 10^{-5}$ М этанольного раствора ЭХЧ Т, перемешивали 30 мин магнитной мешалкой, фильтровали, промывали водой и высушивали. Емкость сорбента по ЭХЧ Т оказалась равной 0,23 мкг на 1 г сорбента.

Сорбцию циркония (IV) и реагента анионообменником изучали в статических условиях, используя навеску сорбента 0,3 г. Концентрацию циркония в жидкой фазе определяли с помощью арсената III [8]. Оптическую плотность комплексов в фазе сорбента (ΔA) измеряли на спектрофотометре СФ-26 относительно модифицированного сорбента в кювете с $l=0,1$ см [6]. Концентрацию реагента, поглощенного сорбентом, определяли по изменению оптической плотности жидкой фазы.

Для уменьшения систематических погрешностей определения, улучшения воспроизводимости результатов и повышения чувствительности и селективности определения спектры светопоглощения обрабатывали по методу производной спектрофотометрии [9]. В расчетах первых производных один раз проводили пошаговое дифференцирование ($\Delta\lambda = 10$ нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучены условия комплексообразования циркония с ЭХЧ Т в фазе сорбента. Цирконий извлекается из растворов аннообменником АВ-17×8, модифицированным ЭХЧ Т, так как он образует комплекс с ЭХЧ Т в фазе сорбента. Оптимальные условия его образования в водном растворе [7]: рН 2,0; $\lambda_{\text{эф}}$ = 550 нм; соотношение $\text{Zr} : \text{ЭХЧ Т} = 1 : 2$; $c_{\text{Zr}} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{ЭХЧ Т}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Из рис. 1 видно, что характер спектров поглощения комплексов циркония с ЭХЧ Т в растворе и в фазе ионообменника совпадает, что свидетельствует об образовании соединений одного состава. Интенсивность светопоглощения при 555 нм в фазе сорбента на порядок выше, чем в растворе, что связано, по-видимому, с деформацией соединений в фазе сорбента [10].

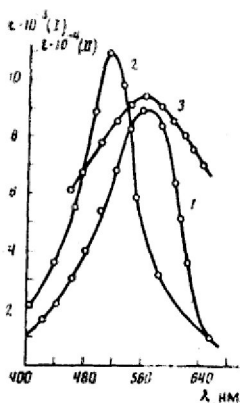


Рис. 1

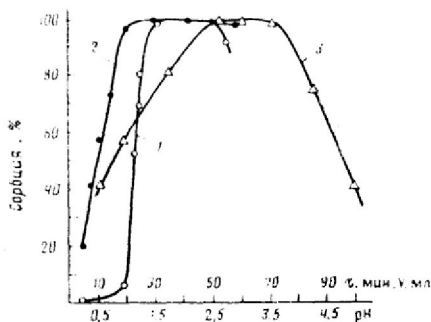


Рис. 2

Рис. 1. Спектры светопоглощения комплекса циркония с ЭХЧ Т (1) и ЭХЧ Т (2) в водном растворе, а также комплекса циркония с ЭХЧ Т в фазе сорбента (3). Водный раствор $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л Zr , $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л ЭХЧ Т, рН 2,0; СФ-26, $l=1$ см. раствор сравнения - вода; твердая фаза: $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л Zr , рН 2,0; $V=50$ мл, $m_c=0,3$ г, $\tau=20$ мин, СФ-26, $l=0,1$ см, фаза сравнения - АВ-17×8-ЭХЧ Т

Рис. 2. Зависимость сорбции от рН (1), времени перемешивания (2) и объема (3) $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л Zr , $m_c=0,3$ г, СФ-26, $l=0,1$ см, фаза сравнения - АВ-17×8-ЭХЧ Т

Построение дифференциальных спектров светопоглощения позволило уточнить длину волны, при которой изучали оптимальные условия комплексообразования в фазе сорбента.

Зависимость сорбции циркония от кислотности раствора представлена на рис. 2. Извлечение циркония количественно при рН 1,5–3,0. Дальнейшие эксперименты проводили при $\text{pH}_{\text{опт}}=2,0$ (0,01 М HCl), что соответ-

Зависимость коэффициента концентрирования от объема анализируемого раствора (введено 91,2 мкг циркония)

Объем, мл	Время перемешивания, мин	Найдено циркония, мкг	Коэффициент концентрирования [11]
10	20	39,2±0,3	14,3
25	20	62,8±0,2	57,5
50	20	91,2±0,2	166,6
100	20	40,0±0,3	146,6
500	60	81,4±0,1	1483,3
1000	60	91,2±0,2	3333,3

ствует также оптимальной кислотности взаимодействия циркония с ЭХЧ Т в водном растворе.

Изучено влияние объема анализируемого раствора на полноту извлечения циркония. Эксперимент проводили в статическом режиме при рН 2,0. Навеска сорбента 0,3 г, время перемешивания 20 мин. В указанных условиях наблюдается количественное извлечение циркония из объема 50–70 мл (рис. 2). Во всех опытах цирконий извлекали из объема 50 мл.

Следует отметить, что увеличение времени контакта фаз до 60 мин позволяет количественно концентрировать микроколичества циркония из больших объемов (таблица). Зависимость сорбции циркония от времени контакта фаз иллюстрирует кривая 2 (рис. 2). Видно, что продолжительность установления сорбционного равновесия 20 мин.

Таким образом, оптимальными условиями комплексообразования циркония с ЭХЧ Т в фазе сорбента являются: рН 2,0; $\tau_{\text{опт}}=20$ мин; $V_{\text{опт}}=50$ мл; 20°C ; $m_c=0,3$ г. На основании полученных результатов разработана методика определения циркония.

Методика определения циркония. В 50 мл раствора, содержащего цирконий, создают рН 2,0, вносят 0,3 г модифицированного сорбента АВ-17×8-ЭХЧ Т и перемешивают 20 мин. Затем сорбент помещают в кювету ($l=0,1$ см) и снимают дифференциальные спектры относительно АВ-17×8-ЭХЧ Т. Содержание циркония находят по уравнению $Q=0,82+0,091 A'_x$, где Q — концентрация циркония, мкг/мл.

Определению циркония не мешают: Co(II), Pb, Fe(III), Zn, Cr(III), Cu, Ti(IV), Sr, Al, Mg, Hf, N.

Известно, что определение микроколичеств циркония в присутствии гафния является одной из наиболее сложных аналитических задач. Представляло интерес оценить степень влияния гафния на определение циркония. Оптимальные условия комплексообразования гафния с ЭХЧ Т в водной среде известны и аналогичны условиям определения циркония. На рис. 3 представлены исходный и дифференциальный спектры светопоглощения комплекса гафния с АВ-17×8-ЭХЧ Т, полученные в оптимальных условиях определения циркония: $c_{\text{Hf}}=2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, рН 2,0; $V=50$ мл; $m_c=0,3$ г, $\tau=20$ мин. Видно, что светопоглощение комплекса гафния в фазе сорбента максимально при 580 нм, что не совпадает с $\lambda_{\text{макс}}$ для водного раствора комплекса гафния с ЭХЧ Т. Следовательно, при определении циркония методом твердофазной производной спектрофотометрии гафний не мешает определению циркония при 555 нм, а при 578 нм цирконий не мешает определению гафния.

Построение градуировочного графика. Готовят растворы, содержащие от 1 до 100 мкг циркония и в объеме 50 мл создают рН 2,0 (0,01 М НСl). В каждый раствор вносят по 0,3 г АВ-17×8-ЭХЧ Т и перемешивают 20 мин. Сорбент отбирают пипеткой, помещают в кювету ($l=0,1$ см) и снимают дифференциальные спектры относительно АВ-17×8-ЭХЧ Т.

В качестве примера приведены дифференциальные спектры для циркония и гафния (рис. 3). Уравнение градуировочного графика для определения гафния имеет вид $Q=2,56+0,076A_z'$. Для расчетов использован вариант измерения расстояния между максимумом и минимумом пиков на спектре (A_z'), обработанном по методу первой производной. Сопоставление уравнений градуировочных графиков и доверительных интервалов показало, что этот вид измерения оптимален.

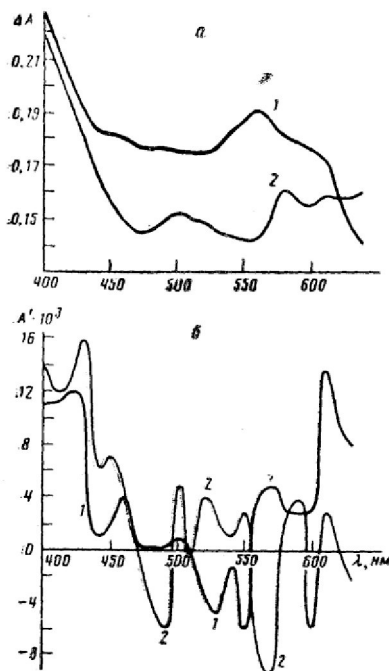


Рис. 3. Исходные (а) и дифференциальные (б) спектры комплексов АВ-17×8-ЭХЧ Т - цирконий (1); АВ-17×8-ЭХЧ Т - гафний (2)
 $c_{me}=2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $m_c=0,3$ г, $V=50$ мл, $\tau=20$ мин, рН 2,0; СФ-26, $l=0,1$ см, фаза сравнения - АВ-17×8-ЭХЧ Т

Разработанная методика апробирована на стандартном образце медно-го сплава № 534 (ГОСТ ин-та «Гипроцветметобработка»). Состав образца (%): Со 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.

Методика анализа медного сплава. Навеску (0,2 г) сплава помещают в платиновую чашку, приливают 7 мл HNO_3 (1 : 1), 2 мл HF и нагревают до полного растворения

сплава. Затем чашку охлаждают, приливают 5 мл $H_2SO_{4конц}$ и упаривают до начала выделения густых белых паров. Чашку охлаждают, соли растворяют в 50 мл 2 М HCl [12]: 1 мл приготовленного раствора образца помещают в стакан, разбавляют до 50 мл и поступают, как указано выше. Содержание циркония находят по уравнению. В образце найдено $(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}\%$ Zr ($n=5$; $P=0,95$).

ВЫВОДЫ

Разработана методика концентрирования и последующего твердофазного спектрофотометрического определения циркония с помощью сорбента АВ-17×8, модифицированного эриохромовым черным Т. Емкость сорбента по цирконию, найденная в статических условиях, составляет 18,2 мкг на 1 г сорбента, предел обнаружения $9,6 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл. Методика апробирована на стандартном образце медного сплава.

Список литературы

1. Золотов Ю. А. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 7. С. 1298.
2. Кузьмин Н. М. // Завод. лаб. 1977. Т. 43. № 11. С. 1301.
3. Мясоедова Г. В., Малофеева Г. И. // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 8. С. 1626.
4. Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 170 с.
5. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971. 279 с.
6. Белявская Т. А., Брыкина Г. Д. // Определение малых концентраций элементов. М.: Наука, 1986. С. 85.
7. Бабко А. К., Василенко В. Т. // Укр. хим. журн. 1960. Т. 26. № 3. С. 515.
8. Саввин С. Б. Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971. С. 31.
9. Перфильев В. А., Мищенко В. Т., Полуэктов Н. С. // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 8. С. 1349.
10. Брыкина Г. Д., Асапова Г. Ф., Калинина В. Ф. // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 8. С. 1462.
11. Брыкина Г. Д., Марчук Т. В., Крыкина Л. С. // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 12. С. 2361.
12. ГОСТ «Бронзы жаропрочные». 238.580—76; ГОСТ 238.59.11—79.

Киевский технологический институт пищевой промышленности

Поступила в редакцию 15.06.90

DETERMINATION OF TRACE ZIRCONIUM BY DERIVATIVE SOLID-PHASE SPECTROPHOTOMETRY

М. И. ШТОКАЛО, Е. Е. КОСТЕНКО, И. З. ЗНУК

Kiev Technological Institute of Food Industry

A method was worked out for preconcentration and subsequent solid-phase spectrophotometric determination of zirconium by using AV-17×8 resin modified with Eriochrome Black T. The sorbent capacity with respect to zirconium, estimated under batch conditions, was 18.2 mg/g, the limit of detection was $9,6 \cdot 10^{-3}$ μg/ml.