

**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

2. НАЗВА ДОКУМЕНТУ – стаття:

«Комплексоутворення Zr (IV) з твердофазним ксиленоловим оранжевим і його аналітичне застосування»

«Комплексообразование Zr (IV) с твердофазным ксиленоловым оранжевым и его аналитическое применение»

«The complexing Zr (IV) with the solid phase xylenol orange and analytical use this»

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

Ключові слова: твердофазне-спектрофотометричне визначення металів, іммобілізовані барвники, аналіз харчових об'єктів.

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

4. АНОТАЦІЇ. Досліджено хімізм комплексоутворення Zr (IV) з ксиленоловим оранжевим у фазі полімерного сорбенту. Обчислена умовна константа стійкості твердофазного комплексу. Отримані теоретичні дані використані для розробки нової методики визначення Zr (IV).

Изучено комплексообразование Zr(IV) с ксиленоловым оранжевым в фазе полимерного сорбента. Рассчитана условная константа стойкости твердофазного комплекса. Получены теоретические данные использованы для разработки новой методики определения 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.

8. Костенко Є. Є. Комплексоутворення Zr (IV) з твердофазним ксиленоловим оранжевим і його аналітичне застосування / **Є. Є. Костенко** // Вісник Київського нац. ун-ту ім. Тараса Шевченка. Хімія. 2007 – № 45, С. 29 – 30.

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

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

При плануванні подібних досліджень використовується інформація щодо такої взаємодії в розчині. Порівняльний аналіз літературних даних про результати фотометричного визначення металів у вигляді їх бінарних комплексів з металохромними індикаторами в розчині і в твердій фазі показує, що оптимальні умови комплексоутворення в обох випадках збігаються за рядом параметрів. Так в літературі є відомості, що стосуються комплексоутворення Zr (IV) з ксиленоловим оранжевим (КО) [6]. Встановлено, що в кислому середовищі утворюється бінарна комплексна сполука середньої міцності з еквімолярним співвідношенням компонентів. Чутливість реакції характеризується величиною $M.V. = 3,5 \text{ мкг/см}^3$. Ця інформація була використана для дослідження взаємодії Zr (IV) з КО у фазі сорбенту (АВ-17×8-СІ і Дауекс 1×8-СІ – для Zr (IV) [2]. Дослідження проведені в 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 утворюваних сполук не досліджувався. Тому було цікаво вивчити хімізм комплексоутворення і сорбції в системі Zr (IV)-КО-АВ-17×8 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 їх дослідження. В роботі використовували 0,1 М розчин хлориду цирконію отриманий розчиненням точної наважки у 1 М НСІ. Розчин хлорида цирконію стандартизували гравіметрично. Робочий $1 \cdot 10^{-3}$ М розчин солі досліджуваного елемента готували розведенням вихідного 1 М НСІ. $1 \cdot 10^{-3}$ М розчин КО готували розчиненням у воді точної наважки хімічно чистого перекристалізованого препарату.

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

В роботі використовували кондиційний аніонообмінник АВ-17х8 в СІ⁻ формі зерненням 0,25 - 0,50 мм, який готували до роботи за методикою, описаною в [1].

Підготовлену матрицю модифікували водним розчином х.ч. КО з розрахунку $\sim 0,01$ г КО на 1 г повітряно-сухого АВ-17х8-СІ, як це описано в [4].

Отриманий твердофазний КО представляє собою прозорі червоні гранули, які добре пропускають світло.

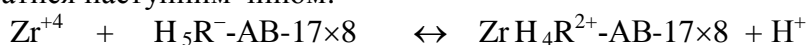
Результати дослідження умов сорбції КО на АВ-17х8-СІ та впливу різних середовищ на цей процес, а також десорбцію КО наведені в роботі [4].

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

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 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 ($\Delta\lambda = 80$ нм) і селективною (на комплексоутворення Zr (IV) з ТФ КО впливають: еквімолярні кількості Fe (III), $C_2O_4^{2-}$, 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-} , $S_2O_3^{2-}$, F^- , ацетатів; характеризується високою чутливістю (М.В. = $0,046$ мкг/см³ за умов концентрування з 50 см³ розчину. Можливе також концентрування і з більших об'ємів розчинів. При цьому коефіцієнт концентрування становить 1667 см³/г). Закон Бера виконується в широкому інтервалі концентрацій цирконію ($(0,05 - 2,0) \cdot 10^{-5}$ 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 координуватися з ТФ КО в оптимальних умовах, встановлювали, розраховуючи долю 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]. Враховуючи присутність в 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 представлена ізотерма сорбції Zr (IV), яка може бути віднесена до L 3 типу за класифікацією Г. Парфіта і К. Рочестера [8] і лінеаризована у 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.

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 години. 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 хвилин на магнітній мішалці. Оптичну густину твердого концентрату вимірюють при 600 нм, $l = 0,1$ см відносно АВ-17×8-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 представлені в табл.1.

Висновки. Отриманий твердофазний полімерний барвник КО-АВ-17×8. Досліджений хімізм взаємодії останнього з Zr(IV). Встановлено, 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 мікрокількостей 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.

Т а б л и ц я 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

1. Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. - М.: Высшая школа, 1968. – 279 с. 5. 2. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Твердофазная спектрофотометрия // Журн. аналит. химии. – 1995.- Т.50, №5. - С. 484 - 491. 3. Костенко Е.Е. Твердофазное спектрофотометрическое определение свинца с использованием арсеназо III // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, № 7. – С. 719 - 722. 4. Костенко Е.Е., Штокало М.Й. Твердофазная спектрофотометрия – эффективный метод определения тяжелых металлов в пищевых объектах // Журн. аналит. химии. - 2004. - Т. 59, № 12. - С. 1158 - 1164. 5. Краус К.А., Нельсон Ф. Химия ядерного горючего: Пер. с англ. - М.: Госхимиздат, 1956. - 353 с. 6. Марченко З. Фотометрическое определение элементов: Пер. с польск. -М.: Мир, 1971. - 501 с. 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: Пер. с англ. - М.: Мир, 1986, 475 с. 9. Скопенко В.В., Зайцев В.Н., Холин Ю.В., Бугаевский А.А. Состав и устойчивость аминотетрааминовых комплексов Co(II) и Cu(II), закрепленных на поверхности аэросила // Журн. неорг. химии. – 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. химия. – 1983. – Т. 19, № 4. – С. 463 - 470. 12. Филиппов А.П. О методах расчета равновесий комплексообразования ионов металлов с ионитами. // Теор. и экспер. химия. – 1985. – Т. 21, № 6. – С. 693 - 700. 13. Холин Ю.В., Зайцев А.Н., Донская Н.Д. Выбор модели описания равновесий комплексообразования CoCl_2 с аминопропилкремнеземами в диметилформамиде // Журн. неорг. химии. – 1990. Т. 35, № 6. – С. 1569 - 1574. 14. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. – Днепропетровск: РИЦ Днепропетр. ун-та, 2001. – 263 с.

Рис. 1. Изотерма сорбции Zr (IV) на КО-АВ-17×8