

УДК 543.064:543.42:546.831+546.:541.183

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

Національний університет харчових технологій,

кафедра аналітичної хімії,

вул. Володимирська, 68, 01033, Україна, м. Київ-33

e-mail: kee@nuft.edu.ua

ТВЕРДОФАЗНЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Zr(IV) і Ti(IV) ЗА ДОПОМОГОЮ 2-(4-СУЛЬФОФЕНІЛАЗО)-1,8-ДИОКСІНАФТАЛІН-3,6-ДІСУЛЬФОКИСЛОТИ

Широке використання титану і цирконію у різноманітних галузях промисловості ставить перед аналітичною хімією завдання щодо створення нових експресних чутливих і простих методик визначення цих металів. Серед інших такий комбінований метод, що дозволяє ефективно поєднувати сорбційне концентрування визначуваних іонів з їх фотометричним визначенням безпосередньо у твердій фазі (ТФ), як твердофазна спектрофотометрія (ТФС) виявляється ефективним в аналізі. Застосування з цією метою полімерних іонообмінників, модифікованих барвниками різних класів дозволяє покращувати аналітичні властивості останніх і одержувати концентрат визначуваних елементів у місці пробовідбору, обминаючи стадію реекстракції або десорбції. Це значно скорочує час проведення експерименту і зменшує можливість додаткового забруднення концентрату.

В літературі є відомості щодо ТФС визначення Zr(IV) і Ti(IV) за допомогою полімерних сорбентів, модифікованих барвниками, (табл. 1) [1], але відсутні дані з ТФС визначення цирконію і титану з 2-(4-сульфофенілазо)-1,8-діоксінафталін-3,6-дісульфою (СПАДНС). Тому метою даної роботи стала розробка нових методик фотометричного визначення мікрокількостей Zr(IV) і Ti(IV) після попереднього концентрування на сорбенті, який модифіковано СПАДНС.

Вихідні 0,1 М розчини хлоридів Zr(IV) і Ti(IV) готували розчиненням точних наважок відповідних солей у 1 М розчині HCl і стандартизували гравіметрично. Робочі $1 \cdot 10^{-3}$ М розчини солей досліджуваних елементів готували розведенням вихідних 1 М HCl. $1 \cdot 10^{-3}$ М розчин СПАДНС готували розчиненням точної наважки хімічно чистого препарату у воді.

В роботі використовували кондиційний аніонообмінник АВ-17×8 (А) в СГ-формі з розмірами гранул 0,25-0,50 мм, який готували до роботи за методикою, описаною в [2]. Підготовлену матрицю модифікували водним розчином х.ч. СПАДНС з розрахунку $\approx 0,01$ г барвника на 1 г повітряно-сухого АВ-17×8-СІ як це описано в [3]. Результати дослідження умов сорбції СПАДНС і властивості модифікованого сорбенту наведені в [4]. Сорбцію досліджуваних металів модифікованим сорбентом вивчали в статичних умовах, використовуючи наважки по 0,3 г. Концентрації металів у рівноважних розчинах визначали фотометрично за допомогою ксиленолового оранжевого (КО) [5].

Спектри світлопоглинання знімали, користуючись спектрофотометром СФ-46, оптичну густину розчинів і твердих концентратів вимірювали на фотоелектроколориметрі КФК-3 при $\ell = 1$ см (контрольна проба - H_2O для розчинів) і $\ell = 0,1$ см (контрольна проба - АВ-17×8-СІ для твердих фаз) при $\lambda_{\text{опт}}$. Кислотність розчинів контролювали іономіром И-160 зі скляним електродом. Підготовка проби до фотометрування описана в роботі [4]. Ультразвукову пробопідготовку проводили у відповідності до рекомендацій, викладених у роботі [6], користуючись установкою УП-1 фірми SELMI.

Спочатку досліджували оптимальні умови сорбції Zr(IV) і Ti(IV) модифікованим сорбентом. На рис. 1 представлені залежності Γ , % цирконію і титану від рН і терміну контакту фаз. Видно, що метали сорбуються модифікованим аніонообмінником в слабкокислому середовищі протягом 20 хвилин з 50 см^3 розчину. Кількісна сорбція їх в оптимальних умовах можлива і з більших об'ємів розчинів (500 см^3). Закон Бера виконується в широкому інтервалі концентрацій Zr(IV) і Ti(IV) $(0,2 - 8,0) \cdot 10^{-5}$, М (табл.2).

На рис. 2 представлені нормовані спектри світлопоглинання СПАДНС і його сполук з Zr(IV) і Ti(IV) у твердій фазі. Батохромний зсув максимумів спектрів Zr-СПАДНС-А і Ti-СПАДНС-А відносно спектра СПАДНС-А може свідчити про сорбцію металів за рахунок комплексоутворення. Полімерною матрицею цирконій і титан не сорбуються.

На комплексоутворення досліджуваних металів з СПАДНС у фазі сорбенту впливають різні іони (табл. 2). Видно, що вплив Cu (II), Zn (I), Pb (II), Hg (II), Cd (II), тощо незначний.

Для розгляду хімізму комплексоутворення у досліджуваних системах методом зсуву рівноваги встановили співвідношення компонентів у комплексах $\text{Me} : \text{СПАДНС-А} = 1 : 1$. Збіжність максимумів світлопоглинання комплексів Zr(IV) і Ti(IV) з СПАДНС у розчині і у твердій фазі підтверджує це співвідношення (рис. 2) [7-10]. Тобто можна припустити, що в слабко кислому середовищі комплексоутворення у ТФ системах, як і у розчині, відбувається за рахунок заміщення іону гідрогену в сульфогрупі, що знаходиться в орто-положенні до азо-групи і утворення координаційного зв'язку з нітрогеном цієї групи.

Враховували також форми, у вигляді яких метали можуть координуватися з ТФ СПАДНС в оптимальних умовах. Відомо, що цирконій при рН 3 знаходиться у гідролізованому стані за умов відсутності інших речовин, здатних до комплексоутворення [11]. Аналогічно для титану: за розрахунками з використанням констант гідролізу і констант нестійкості гідроксокомплексів [12] при рН 4 титан також, як і цирконій знаходиться у гідролізованому стані. Враховуючи присутність в досліджуваних системах ТФ СПАДНС, можна зробити припущення, що гідроліз металів частково пригнічений і вважати, що взаємодія відбувається наступним чином:



Оскільки раніше встановлено, що на комплексоутворення похідних хромотропової кислоти з важкими металами впливає полімерна матриця сорбента [13], розраховувати константу стійкості, очевидно, некоректно. Тому знаходили умовні константи стійкості за схемою, описаною в [14-17]. Середні значення цих величин наведені в табл. 3.

На рис. 3 представлені ізотерми сорбції Zr(IV) і Ti(IV), які за класифікацією Г.Парфіта і К.Рочестера [18] можуть бути віднесені до L-типу і лінеаризовані у координатах $[C]/a - [C]$, що свідчить про міцне закріплення комплексів металів на поверхні сорбенту.

Максимальна ємність модифікованого сорбенту за цирконієм ($1,64 \cdot 10^{-5}$ моль/г) і за титаном ($1,66 \cdot 10^{-5}$ моль/г) близька його ємності за модифікатором ($1,57 \cdot 10^{-5}$ моль/г), що може також вказувати на утворення комплексів з еквімолярним співвідношенням компонентів [19,20].

Отримані дані були використані для створення нових методик визначення мікрокількостей титану і цирконію.

Методика визначення цирконію була апробована на стандартному зразку мідного сплаву № 534 (ЛСО ін-ту «Гипроцветметобработка».

На аналіз брали 0,03 г сплава наступного складу, мг: Co – 0,06; Pb – 0,006; Fe – 0,03; Sn – 0,0018; Ni – 0,18; Cr – 0,09; Zn – 0,003; Cu – 2,949; Ti – 0,006; Si – 0,03; Zr – 0,009 вносили у платинову чашку, додавали 7 см³ HNO₃ (1 : 1), 2 см³ HF і нагрівали до повного розчинення сплава. Чашку з розчином охолоджували, додавали 5 см³ H₂SO₄ конц. і упарювали до початку виділення густих білих парів. Чашку охолоджували, солі розчиняли у 50 см³ 2 М HCl.

1 см³ приготовленого розчину зразка вносили у стакан, додавали 1 см³ 1 % розчину гідроксиламіну, і створювали рН 3 в об'ємі 50 см³ за допомогою HNO₃ і NaOH. Вносили 0,3 г ТФ СПАДНС і перемішували 20 хвилин на магнітній мішалці. Отриманий концентрат вносили у кювету ($l = 0,1$ см), попередньо заповнену дистильованою водою, і вимірювали оптичну густину при 560 нм.

Вміст цирконію знаходили, користуючись графічним варіантом методу добавок, а також за рівнянням: $\Delta A = 0,076 + 0,009 \cdot m_{Zr}$, мкг.

Перевірка правильності отриманих даних здійснювалась за методом “внесено-знайдено”. Збіжність результатів, отриманих за новою методикою і стандартною з паспортними даними зразка сплава підтверджує достовірність їх.

Результати визначення цирконію у сплаві та статистична обробка їх представлені в табл. 4.

Таким чином, розроблена нова чутлива і селективна методика твердофазного спектрофотометричного визначення Zr(IV) в зразку мідного сплаву.

Методика визначення титану апробувана на зразку полісолодового екстракту.

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 колби місткістю 100 см³ брали наважки по 1 г, додавали стандартні добавки і по 50 см³ HNO₃ конц. і піддавали ультразвуковому опромінюванню протягом 1,5 години. Деструктати кількісно переносили у стакан, випаровували до “вологих солей” і розчиняли в 10 см³ в 2 М HCl, створювали рН 6 в об’ємі 100 см³, додавали 0,3 г модифікованого сорбенту і перемішували 20 хвилин на магнітній мішалці. Отриманий концентрат вносили у кювету ($l = 0,1$ см), попередньо заповнену дистильованою водою, і вимірювали

оптичну густину при 620 нм. Вміст титану знаходили, користуючись графічним варіантом методу добавок, а також за рівнянням: $\Delta A = 0,06 + 0,028 \cdot m_{Ti}$, мкг.

Перевірка правильності отриманих даних здійснювалась за методом “внесено-знайдено”. Збіжність результатів, отриманих за новою методикою і стандартною підтверджує достовірність їх.

Результати визначення титану в полісолі та статистична обробка їх представлені в табл. 5.

Таким чином, розроблена нова експресна, чутлива і селективна методика твердофазного спектрофотометричного визначення Ti (IV) в зразку полісолодового екстракту.

Література

1. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Твердофазная спектрофотометрия // Журн. аналит. химии. - 1995. - Т.50, №5.- С.484 – 491.

2. Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. - М.: Высшая школа, 1968. – 279 с.
3. 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.
4. Kostenko E.E. Solid phase spectrophotometric determination of copper (II) using SPADNS // Functional Materials. - 2003. - V.10, № 4. - P.671 - 675.
5. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. - М.: Мир, 1971. – 501с.
6. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. - Днепропетровск: РИЦ Днепропетр. ун-та, 2001. - 263 с.
7. Брыкина Г.Д., Агапова Г.Ф., Калинина В.Ф., Крысина Л.С. Определение микроколичеств урана (VI) методом твердофазной спектрофотометрии // Журн.аналит.химии. – Т.43, № 8. – С.1461 – 1465.
8. 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. – Т.38, № 1. – С.33 – 37.
9. 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. – Т.37, № 10. – С.1841 – 1845.
10. Марчак Т.В., Брыкина Г.Д., Белявская Т.А. Сорбционно-фотометрическое определение микроколичеств никеля // Журн.аналит.химии. – Т.36, № 3. – С.513 – 517.
11. Краус К.А., Нельсон Ф. Химия ядерного горючего: Пер. с англ. - М.: Госхимиздат, 1956. - 353 с.
12. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М.: Химия, 1979. - 475 с.
13. Костенко Е.Е. Твердофазное спектрофотометрическое определение свинца с использованием арсеназо III // Журн. аналит. химии. - 2000. - Т. 55, № 7. - С. 719 - 722.
14. Трофимчук А.К. Эквивалентная степень координации металла как количественная характеристика комплексообразующих сорбентов // Укр. хим. журн. - 1990. - Т. 56, № 9. - С. 930 - 935.
15. Филиппов А.П. Модель реакций комплексообразования солей металлов с электронейтральными лигандами, привитыми к поверхности // Теор. и

експер. химия. - 1983. - Т. 19, № 4. - С. 463 - 470.

16. *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.
17. *Скопенко В.В., Трофимчук А.К., Зайцев В.Н.* Исследование взаимодействия неводных растворов меди (II) и кобальта (II) с γ -(2(8)-метилхинолин)-аминопропилаэросилом // Журн.неорг.химии. – 1982. – Т. 27, № 10. – С. 2579 – 2585.
18. *Парфит Г., Рочестер К.* Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ. - М.: Мир, 1986. - 475 с.
19. *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.
20. *Запорожець О.А., Жукова К.М., Боряк А.К., Табенська Т.В., Іщенко В.Б., Сухан В.В.* Сорбція кадмію (II) та цинку (II) з галогенідних та тіоціанатних розчинів на силікагелі, немодифікованих та модифікованих основними барвниками // Укр.хім.журн. – 1998. – Т.64, № 10 . – С.114 – 118.

Таблиця 2

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

<i>Me</i>	$\text{pH}_{\text{опт}}$	$\lambda_{\text{опт}}$, нм	$\Delta\lambda$, нм	Діапазон лінійності градувальн ого графіка, $n \cdot 10^5, \text{M}$	М.в. мкг/см ³	τ , год.	Вплив іонів заважаючих
Ti (IV)	4-8	620	40	0,1 - 8,0	0,05	0,3	1:1-Fe(III),Sn(IV);1:10- Zr(IV);1:100- Cu(II),Zn(II), Pb(II),Hg(II),Cd(II), 1:1000-л.з.м.,NO ₃ ⁻
Zr (IV)	3-5	560	20	0,2 – 8,0	0,18	0,3	1:1-C ₂ O ₄ ²⁻ ,Citric;1:10- Tartr;1:50- Fe(III),Sn(IV); 1:100-Cd(II),Ti(IV); 1:1000-Pb(II),Hg(II), F ⁻ ,SO ₄ ²⁻ ,J ⁻ ,Cu(II),Zn (II),S ₂ O ₃ ²⁻ ,Ac ⁻ ,,л.з.м. NO ₃ ⁻

Таблиця 3

Результати вивчення комплексоутворення в ТФ системах Ме-СПАДНС

(n = 5, P = 0,95, m_c = 0,3 г, V = 50 см³)

Me	Тип ізо терми	Склад комплексу	$\lg\beta_{\text{ум}}$	Коефіцієнт концентруван ня, см ³ /г
Ti(IV)	L	Ti(OH) ₃ H ₂ R-AB-17×8	6,99± 0,03	1667
Zr(IV)	L	Zr(OH) ₂ H ₂ R ⁺ -AB-17×8	4,95 ± 0,03	1667

Таблиця 4

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

Об'єкт аналізу;	Внесена добавка Zr, мкг	Знайдено Zr у зразку, мкг (А)	S _r	Знайдено Zr у зразку, мкг (Б)	S _r
Проба 1	0	9,1 ± 2,1	0,09	9,0 ± 1,5	0,07
Проба 2	10,0	9,3 ± 1,7	0,07	8,8 ± 1,5	0,07
Проба 3	20,0	9,2 ± 1,5	0,07	8,9 ± 1,1	0,05

Таблиця 5

Результати визначення титану в полісолодовому екстракті за пропонованою (А) і фотометричною з КО (Б) методиками (P=0,95, n=3)

Об'єкт аналізу;	Внесено Ti, мкг	Знайдено Ti, мкг (А)	S _r	Знайдено Ti, мкг (Б)	S _r
Полісоло	-	3,56 ± 0,7	0,08	3,52 ± 0,5	0,05
довий екстракт	3,0	3,50 ± 0,8	0,09	3,55 ± 0,7	0,08

Рис. 1 - Залежності сорбції Zr (IV) і Ti (IV) від рН (1,2) і τ (3,4)

(m_c=0,3, V=50 см³, λ_{Zr} = 560 нм, λ_{Ti} = 620 нм, ℓ=0,1 см,

контрольна проба. - А).

Рис. 2 – Нормовані спектри світлопоглинання Zr-СПАДНС (1), Zr-СПАДНС-А (2), Ti-СПАДНС-А (3), СПАДНС-А (4)

(1 - рН~2, C_{Zr} = 2,0·10⁻⁵ М, C_{СПАДНС} = 4,0·10⁻⁵ М, ℓ = 1 см,

контрольна проба – Н₂О; 2, 3, 4 - рН 3, m_c=0,3, V=50 см³,

τ=20 хв, ℓ=0,1 см, контрольна проба - А).

Характеристики комплексів Zr (IV) і Ti (IV) з полімерними іонообмінниками, модифікованими органічними реагентами для ТФС визначення цирконію і титану

Me	Сорбент (розмір часток, мкм)	Реагент (Me:R)	Спосіб концентрува ння	V/m, мл/г	τ, хв	Аналітичний сигнал (λ, нм)	C _{мін} , мкг/л	Область лі- нійності градуювальн ого графіка, мкг/л
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Zr(IV)	Дауекс 1×8-Cl (40-70)	КО, F ⁻ (1:2:1)	I B	500/0,15	40	A(583,800)	–	8-20
	AB-17×8-Cl (100-250)	КО (1:1)	I C	10/0,3	60	A(560)	–	100-1800
	AB-17×8-OH (100-250)	ЕХЧ (1:2)	I C	50/0,3	20	A(555)	9,6	20-2000
	КУ-2	морин	II B	50/0,2	10	Iфл(520)	1	1-100

	Сефадекс G25	морин	II B	50/0,2	10	Iфл(520)	1	1-100
Ti(IV)	Даукес 1×8-Cl (71-150)	Хромо- тропова к- та, C ₂ O ₄ ²⁻ (1:1:1)	I B	500/0,2	50	A(440,800)	0,6	28-80
				1000/0,2	60	A(440,800)	0,4	10-35

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.

