

Інституційний репозитарій (eNUFTIR)

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

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

2. НАЗВА ДОКУМЕНТУ – стаття:

«Твердофазне спектрофотометричне визначення Zr (IV) за допомогою арсеназо III»

«Твердофазное спектрофотометрическое определение Zr (IV) с помощью арсеназо III»

«Determination of Zr (IV) by Solid-Phase Spectrophotometry Using Arsenazo III»

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

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

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

4. АНОТАЦІЇ. Досліджено взаємодію Zr (IV) з арсеназо III у твердій фазі. Встановлені оптимальні умови реакції і склад комплексу, що утворюється на поверхні, запропонована схема взаємодії на межі розподілу фаз. Розроблена методика твердофазного спектрофотометричного визначення Zr (IV) з межею виявлення 0,06 мкг/см³.

Изучено взаимодействие Zr (IV) с арсеназо III в твердой фазе. Установлены оптимальные условия реакции и состав образующегося на поверхности комплекса, предложена схема взаимодействия на границе раздела фаз. Разработана методика твердофазного спектрофотометрического определения Zr (IV) с пределом обнаружения 0,06 мкг/см³.

The interaction of Zr (IV) with arsenazo III in the solid-phase was studied. The optimum conditions of the reaction and the composition of complex that is formed at the surface were found, and a scheme was proposed for the interaction at the phase boundary. A solid-phase spectrophotometric procedure was developed for determination of Zr (IV) with detection limit of 0.06 μg/sm³, respectively.

10. **Костенко Е. Е.** Твердофазное спектрофотометрическое определение Zr (IV) с помощью арсеназо III / **Е. Е. Костенко** // Методы и объекты хим. анализа. – 2007. – Т. 2, № 2. – С. 177 – 181.

Твердофазное спектрофотометрическое определение Zr (IV) с помощью арсеназо III

Е.Е. Костенко

Национальный университет пищевых технологий, кафедра аналитической химии, 01033, г. Киев, ул. Владимирская 68.

E-mail: kee@nuft.edu.ua

В настоящее время цирконий находит широкое применение в: производстве конструкционных материалов при строительстве атомных реакторов, черной и цветной металлургии, машиностроении, в производстве конденсационных установок, для производства медицинского и лабораторного оборудования, огнеупорных изделий, в осветительной технике, стекольной промышленности – вот далеко не полный перечень возможностей использования циркония [1]. Интересно также биологическое действие комплексов циркония с лимонной, яблочной и винной кислотами при фтористой интоксикации организма [2]. Комплексные соединения циркония с органическими лигандами широко используются в парфюмерии [3-7], для приготовления твердых моющих, очищающих и дезинфицирующих составов [8,9].

Важная роль в осуществлении химико-аналитического контроля за содержанием циркония во всех вышеперечисленных отраслях отводится спектрофотометрическим методам анализа. Сочетание их с оптимальными способами выделения и концентрирования позволяет значительно повысить чувствительность и селективность определения. Особый интерес представляют такие комбинированные методы, сочетающие сорбционное концентрирование с последующим определением в твердой фазе, как твердофазная спектрофотометрия (ТФС) При этом используют различные сорбционные материалы, в том числе полимерные иониты, модифицированные металлохромными индикаторами, хорошо зарекомендовавшими себя как чувствительные и селективные реагенты для фотометрического определения различных ионов в растворе. Для циркония таким индикатором является арсеназо III [10]. Поэтому было целесообразно использовать этот реагент для создания новой методики ТФС определения циркония.

В литературе есть сведения о ТФС определении циркония с применением модифицированных полимерных ионитов (табл. 1). Видно, что данные об использовании анионита АВ-17×8-С1, модифицированного арсеназо III, для ТФС определения циркония отсутствуют. Сорбент

полистиролазоарсеназо получен путем сложных полимерорганических превращений аминополистирола и арсеназо I [15].

Экспериментальная часть

Реагенты. Исходный 0,1 М раствор соли циркония получали растворением навески $ZrCl_4$ в 5 М HCl [12] и стандартизовали гравиметрически [16]. Использовали арсеназо III (АРС) х.ч., очищенный по методике [17], ксиленоловый оранжевый ч.д.а. (Chemapol), HCl , HNO_3 , $NaOH$, $NaCl$ ос.ч. (Merk). Воду очищали, как описано в работе [18].

Рабочие растворы готовили разбавлением исходных перед проведением эксперимента.

В работе использовали кондиционный анионообменник АВ-17×8 (А) в Cl^- -форме зернением 0,25–0,50 мм, который готовили к работе по методике, описанной в [19]: 10 г А замачивали в насыщенном растворе $NaCl$ и оставляли на сутки. Затем отделяли сорбент и промывали его 0,5 М раствором HCl до отрицательной реакции на Fe^{3+} , затем промывали его водой до нейтральной реакции.

Аппаратура. Спектры светопоглощения снимали, пользуясь спектрофотометром СФ-46 (для растворов), оптическую плотность растворов и твердых концентратов измеряли на КФК-3 при $l = 1$ см (для растворов) и $l = 0,1$ см (для твердофазных систем при оптимальной длине волны (λ_{opt}) относительно А- Cl^- с использованием лавсановой кальки [20]). Кислотность контролировали с помощью иономера И-160 стеклянным электродом.

Методика эксперимента. Подготовленную матрицу модифицировали водным раствором АРС из расчета 0,01 г АРС на 1 г воздушно-сухого А- Cl^- . Полученный твердофазный АРС представляет собой прозрачные темно красные гранулы, хорошо пропускающие свет. Сорбция АРС анионообменником была изучена ранее. Результаты представлены в работе [21]. Сорбцию металла модифицированным сорбентом изучали в статических условиях, используя навески по 0,3 г. Концентрацию циркония в равновесных растворах определяли фотометрически с помощью ксиленолового оранжевого (КО) [22]. Подготовка твердой пробы к фотометрированию состояла в получении светопоглощающего слоя концентрата, равномерно расположенного в кювете. Для измерений использовали кварцевые кюветы с параллельными стенками. Концентрат переносили в предварительно заполненную водой кювету с помощью пипетки, другую кювету аналогично заполняли модифицированным или стандартным ионообменником такого же зернения. Светопоглощение анализируемых проб измеряли после достижения максимально возможной плотности укладки гранул в кюветах. Для уменьшения рассеивания света матрицей сорбента кювету ставили близко к окошку детектора, а между образцом и детектором устанавливали лавсановую кальку [11,20].

Степень извлечения (Γ , %), величину сорбции (a , моль/г), коэффициент распределения (D см³/г) рассчитывали по формулам: Γ , % = $(C_0 - [C]) \times 100 / C_0$; $a = (C_0 - [C]) \times V / m$; $D = \Gamma \cdot V / (100 - \Gamma) \cdot m$, где C_0 и $[C]$ – исходная и равновесная концентрации адсорбата в растворе, М; V – объем раствора, дм³; m – масса сорбента, г; a – емкость сорбента, моль/г.

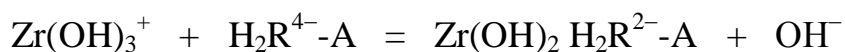
Результаты и их обсуждение

Для установления оптимальных условий взаимодействия циркония с твердофазным (ТФ) АРС была изучена зависимость сорбции металла от рН раствора, так как этот показатель важен при определении состояния и реакционной способности как легко гидролизующегося Zr (IV), так и модификатора, находящегося на поверхности [23]. Установлено, что максимальная сорбция циркония (92 %) достигается при рН 5 - 7. В кислой среде наблюдается частичная десорбция модификатора в связи с образованием в растворе более прочного комплекса циркония с АРС [1], чем в твердой фазе. Поэтому дальнейшие исследования в ТФ системе проводили при рН 5 (рис. 1). В соответствии с расчетами, а также учитывая данные [1], цирконий в слабокислой среде находится в гидролизованном состоянии при условии отсутствия других веществ, способных к комплексообразованию. Но, учитывая присутствие в системе ТФ АРС, можно предположить, что гидролиз Zr (IV) частично подавляется (ионная сила $I = 0,1$). Имобилизованный АРС в таких условиях очевидно находится в виде $H_2R^{4-} - A$ ($pK_a^3 = pK_a^4 = 3,59$; $pK_a^5 = pK_a^6 = 6,75$; $pK_a^7 = 8,52$; $pK_a^8 = 13,67$) [24].

На рис. 1 представлены результаты изучения кинетики сорбции. Видно, что равновесие устанавливается в течение 20 мин. Изотерма сорбции циркония (рис. 2, кривая 2) может быть условно отнесена к L типу [25] и линеаризована в координатах $[C] / a$ — $[C]$, что свидетельствует о наличии химического взаимодействия циркония с модификатором. Цирконий практически не сорбируется немодифицированным анионитом.

Константа сорбции $k = 2,5 \cdot 10^5$ л/моль, $a_{\max} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/г. Максимальная емкость модифицированного сорбента по цирконию близка его емкости по модификатору ($a_{\max} = 1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/г), что может указывать на образование комплекса с эквимольным соотношением компонентов [26,27].

С целью установления молярного соотношения компонентов в ТФ комплексе сравнивали спектры поглощения изучаемого комплекса в растворе и в фазе сорбента (рис. 3). Совпадение максимумов спектров поглощения свидетельствует об идентичности состава комплексов в обоих случаях [28-30]. Оказалось, что $Zr : KO-A = 1 : 1$. То есть можно предположить, что комплексообразование в ТФ системе, как и в растворе происходит за счет замещения водорода в арсоно-группе и координации с нитрогеном азо-группы с образованием одного цикла. Тогда взаимодействие в системе можно представить следующим образом:



Изучение зависимости степени извлечения циркония от объема раствора и массы сорбента показало, что максимальный коэффициент концентрирования составляет $1000 \text{ см}^3/\text{г}$ ($V = 300 \text{ см}^3$, $m = 0,3 \text{ г}$), $D = 1,15 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$.

На основе полученных данных разработана методика твердофазного спектрофотометрического определения циркония. Уравнение градуировочного графика ($V = 50 \text{ см}^3$) имеет вид: $\Delta A = (0,029 \pm 0,007) + (0,049 \pm 0,002) \cdot C_{\text{Zr}} \cdot 10^{-6} \text{ М}$, $r = 0,998$. Предел обнаружения – $0,06 \text{ мкг}/\text{см}^3$, закон Бера выполняется в интервале концентраций циркония $(0,7 - 5,0) \cdot 10^{-6} \text{ М}$. Определению $0,7 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ Zr (IV) с АРС в фазе сорбента не мешают эквимоллярные количества F^- ; 10-кратные – Fe (III); 500-кратные – Cu (II), Pb (II), Zn (II), Cd (II), Hg (II); Co (II), Ni (II), 1000 - кратные - Al (III), Ca (II), Mg (II). Методика апробована для анализа искусственной смеси следующего состава, $\text{мкг}/50 \text{ см}^3$: Zr (IV) (3,0); Fe (III) (50); Cu (II), Pb (II), Zn (II), Cd (II), Hg (II); Co (II), Ni (II) (1,5 мг); Al (III), Ca (II), Mg (II) (3,0 мг).

Методика твердофазного спектрофотометрического определения Zr (IV).

Готовили несколько проб анализируемой смеси ($V = 50 \text{ см}^3$ каждая). В первую пробу вносили 1 см^3 1 % гидроксиламина для устранения мешающего влияния Fe (III), создавали pH 5 с помощью HNO_3 и NaOH, вносили 0,3 г твердофазного АРС, перемешивали на магнитной мешалке 20 мин, пипеткой отбирали гранулы концентрата, переносили их в кювету с $l = 0,1 \text{ см}$ и измеряли оптическую плотность твердой фазы при максимальном соотношении $\varepsilon_{\text{MeR}} / \varepsilon_{\text{HR}}$ ($\lambda_{\text{опт}} = 580 \text{ нм}$) относительно твердофазного АРС. В другие пробы смеси вносили стандартные добавки соли циркония и выполняли эксперимент аналогично вышеуказанному). Концентрацию циркония находили, пользуясь уравнением градуировочного графика или графическим вариантом метода добавок. В случае концентрирования циркония из больших объемов растворов можно рекомендовать разделение смеси на порции по 300 см^3 и проведение последовательного извлечения циркония из каждой из них с помощью одной навески (0,3 г) твердофазного АРС. Правильность полученных данных определяли методом «введено-найдено». Сопоставимость результатов, полученных с помощью новой методики и стандартной, подтверждает достоверность их. Данные представлены в табл. 2.

Выводы

Разработана методика ТФС определения циркония с применением АРС. Она характеризуется удовлетворительной правильностью и воспроизводимостью

результатов. По селективности не уступает лучшим фотометрическим методикам определения в кислых растворах [1] и превосходит аналогичные методики ТФС определения (табл. 1). Новая методика по чувствительности не уступает большинству лучших известных методик ТФС определения, характеризуется

экспрессностью, простотой эксперимента, экологической безопасностью, не требует сложного дорогостоящего оборудования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Елинсон С.В., Петров К.И.* Аналитическая химия циркония и гафния. – М.: Наука, 1975. – 419 с.
2. *Андрева Т.Д., Бухонова А.И. и соавт.* Исследование детоксицирующих свойств комплексов циркония с окси- и карбоксикислотами при фтористой интоксикации. // Науч. Труды Московского НИИ гигиены. – 1976. – 115 с.
3. *Винаров И.В., Григорьева Л.Н.* Получение оксилактатов циркония и гафния // Изв. Вузов. Химия и хим.технология. – 1980. – 23, № 5. – С. 21 – 23.
4. *Пакман Е.В., Джеффкин Р.* Способ применения антигистаминных препаратов // РЖХим. – 1981. – 12 О 215 П.
5. *Рубино А.М., Джонс Д.Л.* Методы получения основных комплексов циркония // РЖХим. – 1978. – 4 Р 601 П.
6. *Джаггерс Б.Г., Юфтон К.Ф., Вагнер Х.Г.* Сложные парфюмерные композиции, содержащие органические титанаты и цирконаты // РЖХим. – 1977. – 22 Р 496.
7. *Beavin Paul. J.R.* Collaborative study of the colorimetric determination of the zirconium in antiperspirant aerosols // J. As. Soc. Offic. Anal. Chem. – 1977. – 60, № 3. – С. 663 – 665.
8. *Джаггерс Б.Г., Юфтон К.Ф., Вагнер Х.Г.* Органические титановые и циркониевые эфиры // РЖХим. – 1975. – 19 Р 412.
9. *Аикава Б.* Метод очистки сточных вод с помощью дезинфицирующих циркониевых солей // РЖХим. – 1975 19 Р 415.
10. *Саввин С.Б.*, Органические реагенты группы арсеназо III. – М.: Атомиздат, 1973. – 352 с.
11. *Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Штигун О.А.* Твердофазная спектрофотометрия// Журн. аналит. химии. - 1995. - 50, №5. - С. 484 - 491.

12. *Брыкина Г.Д., Лебедева Г.Г., Агапова Г.Ф.* Определение циркония в горных породах методом твердофазной спектрофотометрии // Журн. аналит. химии. – 1990. – 45, № 9. – С. 1838 – 1842.
13. *Штокало М.Й., Костенко Е.Е., Жук И.З.* Определение микроколичеств циркония методом производной твердофазной спектрофотометрии // Журн. аналит. химии. – 1991. – 46, № 6. – С. 1093 – 1096.
14. *Зельцер Л.Е., Верецагина Н.Г., Быченко А.В.* Использование иммобилизованного мориана для сорбционно-флуориметрического определения циркония и олова // Журн. аналит. химии. – 1991. – 46, № 10. – С. 2041 – 2045.
15. *Саввин С.Б., Елисеева О.П., Розовский Ю.Г.* Хелатные смолы на основе аминополистирола и моноазопроизводных хромотроповой кислоты // Докл. АН СССР. – 1968. – 180, № 2. – 374 – 377.
16. Анализ минерального сырья / Под ред. Ю.Н. Книпович, Ю.В. Морачевского. – Л.: Госхимиздат, 1956. – 767 с.
17. *Боганова А.Н., Немодрук А.А.* Определение циркония и гафния в цветных металлах и их сплавах с применением арсеназо III // Журн. аналит. химии. – 1977. – 32, № 10. – 1961 – 1963.
18. Методы анализа чистых химических реактивов. – М.: Химия, 1984. – 280 с.
19. *Айвазов Б.В.* Практическое руководство по хроматографии. – М.: Высшая школа, 1968. – 279 с.
20. *Николаева Т.М., Лазарев А.И.* Определение железа методом твердофазной спектрофотометрии // Заводская лаборатория. – 1992. – 58, №10. – С. 10–13.
21. *Костенко Е.Е., Штокало М.Й.* Твердофазная спектрофотометрия – эффективный метод определения тяжелых металлов в пищевых объектах // Журн. аналит. химии. – 2004. – 59, № 12. – С.1276–1282.
22. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. – М.; Мир, 1971. – 501 с.
23. *Запорожец О.А., Иванько Л.С., Марченко И.В., Сухан В.В.* Определение циркония иммобилизованным на силикагеле морином // Журн. аналит. химии. – 2000. – 55, № 6. – С. 602 – 606.
24. Stability constants of metal-ion complexes. Part. B. Organic Ligands / Ed. *D.D. Perrin*. – Oxford- N.Y., Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt: Pergamon Press, 1988. – 1263 p.
25. *Парфит Г., Рочестер К.* Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 475 с.

26. 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. – 64, № 9. - С. 50 – 55.
27. 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. – 64, № 10. С. 114 – 118.
28. 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. - 1983. – 38, № 1. - С. 33 - 37.
29. Брыкина Г.Д., Агапова Г.Ф., Калинина В.Ф., Крысина Л.С. Определение микроколичеств урана (VI) методом твердофазной спектрофотометрии // Журн. аналит. химии. - 1988. – 43, № 8. - С. 1461 - 1465.
30. 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. - 1982. – 37, № 10. - С. 1841 - 1845.

Таблица 1. Характеристика комплексов Zr (IV) с металлохромными индикаторами для ТФС определения циркония

Сорбент	Реагент (M : R)	Способ концент рирован ия	V/m, см ³ /г	τ, мин	Аналитич еский сигнал (λ, нм)	Пр.о. мкг/см ³	Література
Дауэкс1×8-С1 (40-70)	КО, F ⁻ (1 : 2 : 1)	I в	500/0,1 5	40	A(583, 800)	–	[11]
АВ-17×8-С1 (100-250)	КО (1 : 1)	I с	10/0,3	60	A(560)	–	[12]
АВ-17×8-ОН (100-250)	Эриохром черный Т (1 : 2)	I с	50/0,3	20	A(555)	9,6	[13]
КУ-2	Морин	II в	50/0,2	10	I _{фл.} (520)	1,0	[14]
Сефадекс G 25	Морин	II в	50/0,2	10	I _{фл.} (520)	1,0	[14]

I – сорбционное концентрирование в статических условиях; II – сорбционное концентрирование в динамических условиях; в – сорбция

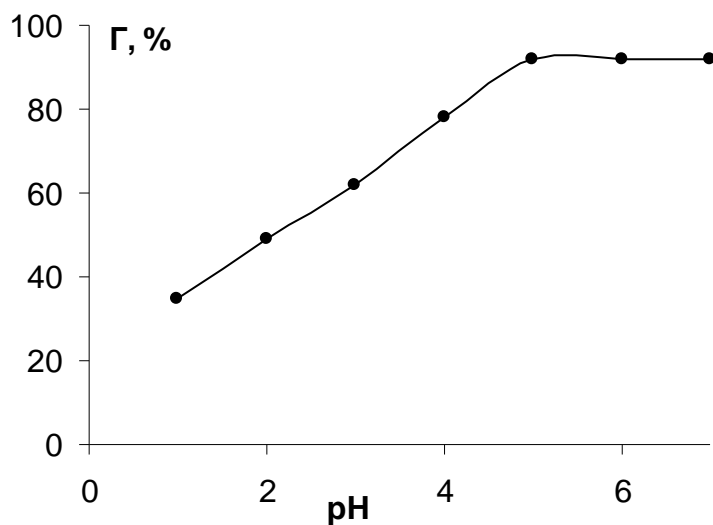
комплекса металла с органическим реагентом, образовавшимся в растворе; с – сначала проводится сорбция красителя, а затем сорбция металла за счет комплексообразования.

Таблица 2. Результаты определения Zr (IV) в искусственной смеси

($n = 3$; $P = 0,95$; А - использована новая ТФС методика, Б - использована стандартная методика фотометрического определения с АРС в среде 9 М НСl).

Введено Zr (IV), мкг/л	Найдено Zr (IV), мкг/50см ³ (А)	S _r	Найдено Zr (IV), мкг/50см ³ (Б)	S _r
–	2,85 ± 0,40	0,06	2,90 ± 0,30	0,04
2,0	3,15 ± 0,30	0,04	3,00 ± 0,10	0,01
3,0	2,95 ± 0,20	0,03	3,10 ± 0,30	0,04

а



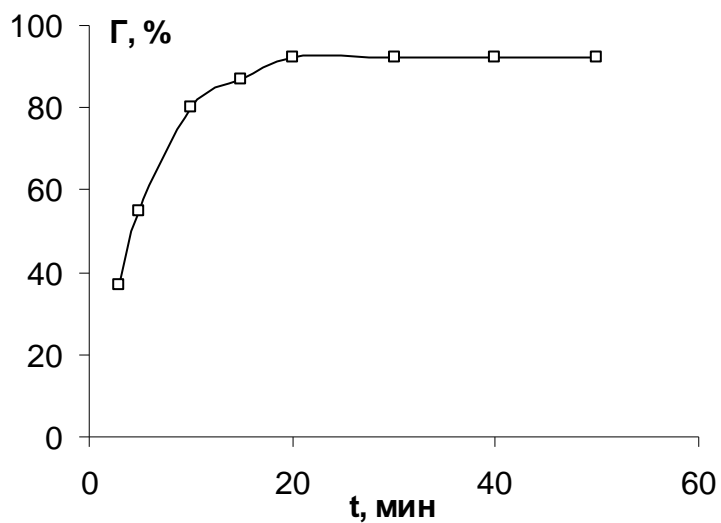


Рис.1 – Зависимости $\Gamma\% = f(\text{pH})$ (1) и $f(\tau)$ (2) ($m_c = 0,3 \text{ г}$; $V = 50 \text{ см}^3$; $\tau = 0,3 \text{ ч}$ (кр.1), $\text{pH} 5$ (кр.2)).

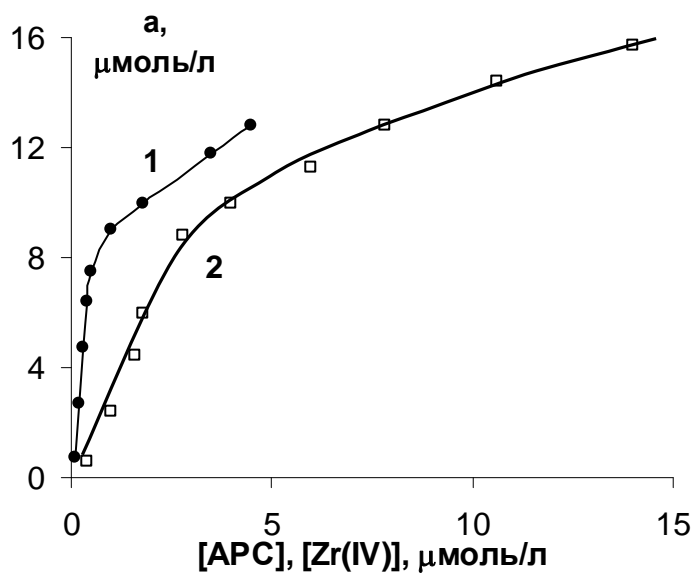


Рис.2 – Изотермы сорбции АРС (1) на А и Zr (IV) (2) на АРС-А (кр. 1 – $\text{pH} 4,5$, $m_c = 1 \text{ г}$, $V = 150 \text{ см}^3$, $\tau = 1 \text{ ч}$; кр. 2 - $\text{pH} 5$, $m_c = 0,3 \text{ г}$; $V = 50 \text{ см}^3$; $\tau = 0,3 \text{ ч}$).

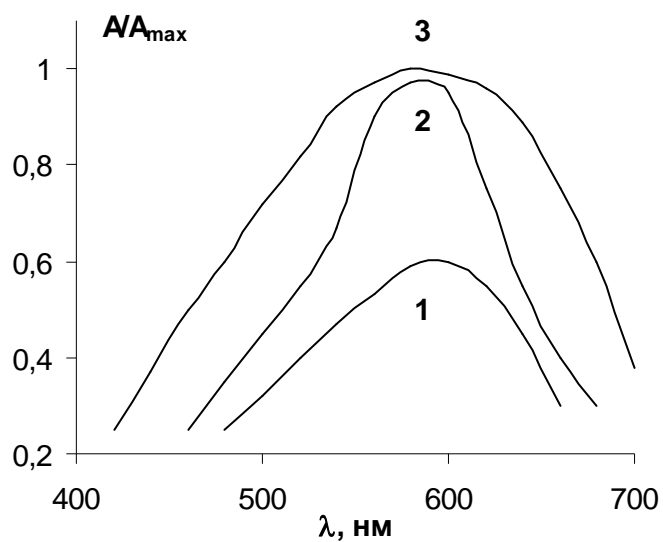


Рис.3 – Спектры светопоглощения твердофазного APC (1) и комплекса Zr (IV) с APC в растворе (2) и в твердой фазе (3). (рН 5, $m_c = 0,3$ г, $V = 50$ см³, $\tau = 0,3$ ч, $\ell = 0,1$ см; к.пр. А- для твердой фазы; $C_{\text{Zr}} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ М, $\ell = 1$ см, к.пр.- H₂O-для раствора).