

УДК 543.42.062.543.54:547.972.33:546.831

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ ИММОБИЛИЗОВАННЫМ НА СИЛИКАГЕЛЕ МОРИНОМ

© 2000 г. О. А. Запорожец, Л. С. Иванько, И. В. Марченко, В. В. Сухан

Киевский государственный университет им. Тараса Шевченко
252033 Украина, Киев, ул. Владимирская, 64

Поступила в редакцию 16.04.99 г., после доработки 08.07.99 г.

Изучена сорбция высокодисперсными кремнеземами 5,7,2',4'-тетрагидроксифлавонола из бутанольных и ацетон-гексановых (1 : 4) растворов. Предложен твердофазный реагент для сорбционно-спектрофотометрического определения ≥ 30 мкг/л циркония (V).

Флуориметрические и фотометрические методы определения циркония (IV) 5,7,2',4'-тетрагидроксифлавонолом (морин. R) высокочувствительны, однако малоселективны [1, 2]. Использование морина, иммобилизованного на ионообменниках АВ-17, АРА-8, КУ-2 и КУ-23, позволило повысить избирательность, экспрессность и экологическую безопасность флуориметрического определения циркония [3]. Более перспективной твердофазной матрицей для иммобилизации реагентов по сравнению с ионообменниками является силикагель (СГ), обладающий такими преимуществами, как ненабухаемость, жесткий каркас, развитая поверхность, термическая и гидролитическая стабильность, устойчивость к действию органических растворителей [4]. Одним из эффективных и простых способов модификации поверхности силикагелей является сорбция на них аналитических реагентов из органических растворителей [5]. Сведений, касающихся аналитического использования морина, адсорбционно закрепленного на поверхности высокодисперсных кремнезёмов, в литературе нами не обнаружено.

В работе изучена адсорбция силикагелем морина из органических растворителей различной природы с целью разработки сорбционно-спектрофотометрической методики определения циркония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Использовали морин фирмы Мерк, ацетон и бутанол квалификации ч. д. а. Воду, хлороформ фарм. и гексан ч. очищали в соответствии с методиками [6, 7]. Силикагель L 40-100 фирмы Scharol (Чешская республика) промывали последовательно HCl (1 : 1) и дистиллированной водой и высушивали в течение 3 ч при 110°C. Silics (Калуш, Украина) предварительно высушивали при 180°C в течение 10 ч. Исходный 0,1 M раствор соли циркония готовили растворением точной навески $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в 1,0 M HCl [8]

и стандартизировали комплексометрически [9]. Бутанольный (1×10^{-3} M) и ацетоновый (5×10^{-2} M) растворы морина готовили растворением точных навесок. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных непосредственно перед экспериментом.

Аппаратура. Спектры поглощения растворов и спектры диффузного отражения (СДО) сорбентов регистрировали спектрофотометрами СФ-26 и Spesord M40 (Германия). Кислотность растворов измеряли с помощью универсального иономер ЭВ-74 стеклянным электродом.

Методика эксперимента. Сорбцию морина немодифицированным СГ и соли циркония модифицированным СГ изучали в статическом режиме. Для этого 10-50 мл исследуемого раствора перемешивали магнитной мешалкой с 0,02-0,1 г сорбента в течение 1-60 мин. Сорбент отфильтровывали и в фильтрате определяли равновесную концентрацию морина по собственному поглощению методом базисной линии ($\lambda_{max} = 360$ нм, $\lambda_{min} = 420$ нм), а циркония - по реакции с хромазуолом S [10]. Величину сорбции (a , моль/г) рассчитывали по формуле $a = (c_0 - [c])V/m$, где c_0 и $[c]$ - исходная и равновесная концентрации адсорбата в растворе, M; V - объем раствора, л; m - масса сорбента, г.

Для изучения десорбции реагента навеску модифицированного сорбента (0,02 г, $a = (1,09-20,00) \times 10^{-6}$ моль/г) перемешивали в течение 10 мин с 25 мл раствора HCl (0,1-5,0 M). Сорбент отделяли, равновесную концентрацию морина в фильтрате определяли как указано выше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбция морина силикагелем из бутанольных растворов. Одним из лучших растворителей для морина является бутанол [1]. Изучение кинетики сорбции морина из бутанольных растворов показало, что равновесие устанавливается в течение 5 мин. Изотерма сорбции морина (рис. 1, кривая 1) относится к L-типу [11] и формально линеаризу-

ется в координатах $a/[c] - [c]$ с условной константой $k = 3,8 \times 10^4$ л/моль. Максимальная емкость СГ по морину, рассчитанная по уравнению Лэнгмюра, равна $a_{max} = 4,4 \times 10^{-6}$ моль/г.

С целью выяснения природы межфазного взаимодействия на поверхности раздела СГ - бутанольный раствор морина были сопоставлены спектры поглощения бутанольного раствора морина (рис. 2, кривая 4), молекулярной (кривая 1), протонированной (кривая 2), моноанионной (кривая 3) форм реагента и спектр диффузного отражения силикагеля с адсорбированным моринем (R-СГ1) (кривая 5). Максимум поглощения бутанольного раствора морина практически совпадает с максимумом поглощения моноанионной формы реагента, что свидетельствует о значительной поляризации его молекул в растворе бутанола. При сорбции морина из такого раствора полярным сорбентом вероятна конкуренция между растворителем и сорбентом за молекулу реагента, которая обычно проявляется S-формой изотермы [11]. Однако экспериментально была получена изотерма L-типа. Наблюдающийся в спектре отражения R-СГ1 (рис. 2, кривая 5) bathochromный сдвиг максимума относительно максимума поглощения анионной формы реагента, вероятно, обусловлен поляризующим действием поверхности более чем на две OH-группы молекулы морина, что возможно лишь в случае ее компланарного закрепления.

Для характеристики взаимодействия поверхность-адсорбат использовали также метод ИК-спектроскопии. Из рис. 3 видно, что с увеличением содержания морина на поверхности СГ наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям OH изолированных силанольных групп ($\nu = 3795$ см⁻¹). Это свидетельствует о взаимодействии сингулярных OH-групп поверхности с функциональными группами иммобилизованного морина.

Сорбция морина силикагелем из ацетон-гексановых растворов. Изучение сорбции R из полярных и неполярных апротонных растворителей и их смесей показало, что оптимальной является смесь состава ацетон : гексан = 1 : 4. В этих условиях сорбционное равновесие устанавливается в течение 2 мин. На рис. 1 (кривая 2) приведена изотерма сорбции морина из ацетон-гексановых растворов. Видно, что она может быть отнесена к S-типу, характерному для сорбции полярного реагента из полярного растворителя на полярный сорбент. Максимальная емкость полученного таким способом модифицированного СГ (R-СГ2) по отношению к реагенту составляет $2,2 \times 10^{-5}$ моль/г, что на порядок выше адсорбционной емкости R-СГ1.

Для характеристики межфазного взаимодействия на поверхности раздела СГ-ацетон-гексановый раствор морина были сопоставлены

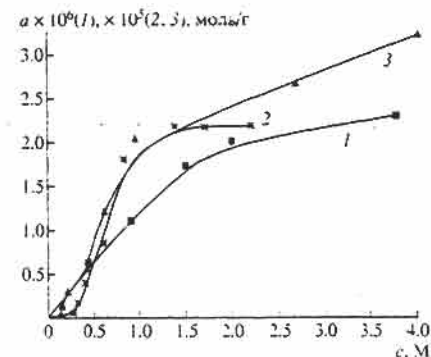


Рис. 1. Изотермы сорбции морина на СГ из бутанольных (1) и ацетон-гексановых (2) растворов и циркуля на R-СГ2 (3) при температуре $293,0 \pm 0,5$ К. $c, M: 1,3 - 10^{-3}; 2 - 10^{-6}$.

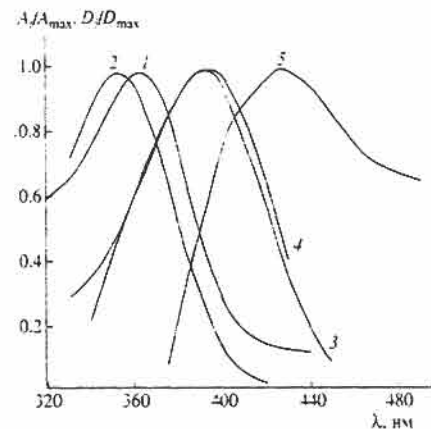


Рис. 2. Нормированные спектры поглощения хлороформного (1), 10%-ного ацетон-гексанового (2, 3) и бутанольного (4) растворов морина и нормированный спектр отражения R-СГ1 (5). рН: 2-0,3-6,8; $a \times 10^6$, моль/г: 4-1; 5-2,4; $pK_a = -2,5$, $pK_1 = 5,30$, $pK_2 = 8,47$ [1, 15].

спектры отражения R-СГ2 при различной степени заполнения поверхности (рис. 4). Видно, что с увеличением содержания морина на поверхности сорбента наблюдаются существенные изменения в СДО. Вид спектров (наличие нескольких пиков и отсутствие изобестической точки обусловлены, вероятно, образованием на поверхности полимолекулярных агрегатов [12]. Спектр ДО при низк-

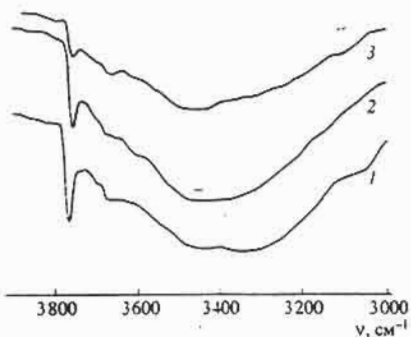


Рис. 3. Фрагмент ИК-спектров Silica с морином, адсорбированным из бутанола. Содержание морины на поверхности 10^{-6} моль/г: 1 - 0,2 - 2,13, 3 - 2,5.

степени заполнения поверхности мало отличается от спектра поглощения реагента в протонированной форме. Это возможно в случае взаимодействия иммобилизованного морины с гидроксильными группами поверхности. При повышении поверхностной концентрации морины в СДО наблюдается уменьшение поглощения при λ 330 нм и рост максимума при λ 420 нм, что, согласно [12], может быть обусловлено дестройкой адсорбционного слоя в результате межмолекулярного взаимодействия морины по механизму "в стык". При дальнейшем увеличении содержания реагента на поверхности спектр изменяется в соответствии с по-

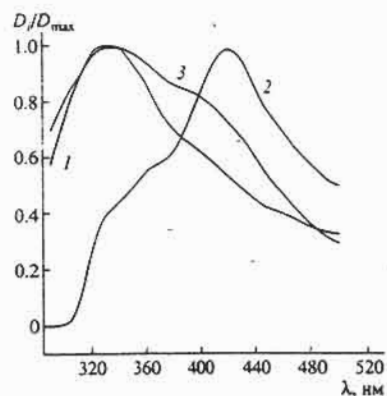


Рис. 4. Нормированные спектры отражения R-CG2. $a \times 10^5$, моль/г: 1 - 0,24, 2 - 0,96, 3 - 1,85.

следующей дестройкой слоя по механизму "стопа к стопе" [12].

Различный механизм закрепления морины на поверхности СГ в зависимости от природы растворителя подтверждается также несовпадением форм полученных изотерм сорбции (рис. 1, кривые 1 и 2).

Устойчивость модифицированных сорбентов в солянокислых растворах. Для выяснения возможности аналитического использования модифицированных СГ (R-CG1 и R-CG2) изучали десорбцию морины с их поверхности в зависимости от кислотности раствора. Оказалось, что в оптимальных условиях комплексообразования с ионами поливалентных металлов ($\text{pH} \leq 1$) морины практически полностью смывается с поверхности R-CG1. Этот факт в сочетании с невысокой емкостью по отношению к реагенту ограничивают его аналитическое применение. В то же время десорбция реагента с поверхности R-CG2 при концентрации $\text{HCl} < 0,1 \text{ M}$ не превышает 5%. Кроме того, высокая емкость сорбента относительно морины, простота и скорость его модифицирования свидетельствуют о перспективности применения R-CG2 в аналитической практике.

Взаимодействие ионов металлов с иммобилизованным морином. Морин образует в водно-этанольном растворе с ионами поливалентных металлов окрашенные комплексные соединения с соотношением компонентов $\text{Me} : \text{R} = 1 : 1$ и $1 : 2$ [1, 2]. Изучение сорбции соединений Zr, Th, Al, Sn, Fe(III), Cu, Co, Ni в оптимальных условиях их комплексообразования с морином показало, что наиболее эффективно сорбируется цирконий.

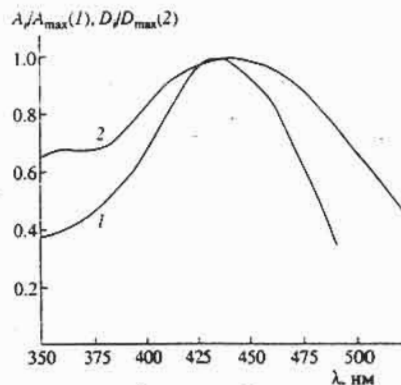


Рис. 5. Нормированные спектры отражения R-CG2, обработанного раствором ZrOCl_2 (2) и спектр поглощения водно-этанольного раствора комплекса с соотношением $\text{Zr} : \text{морин} = 1 : 1$ (1) при $a = 10^{-5}$ моль/г.

Таблица 1. Результаты сорбционно-спектрофотометрического определения циркония в сплавах на основе алюминия ($n = 6$, $P = 0,95$)

Состав сплава, %	Содержание Zr, %	Найдено Zr, %
Sn 2,0	1,0	$0,99 \pm 0,02$
Fe 2,5	2,5	$2,48 \pm 0,07$

В гетерогенном взаимодействии между легко гидролизующимся поливалентным металлом и сорбентом важную роль играет кислотность среды, определяющая состояние и реакционную способность как элементов, так и функциональных групп поверхности [13]. Поэтому для установления оптимальных условий взаимодействия циркония с иммобилизованным реагентом изучена зависимость его сорбции от pH раствора. Установлено, что максимальная сорбция циркония наблюдается в интервале pH 0,8-1,2. В этих условиях цирконий в солянокислом растворе образует гидроксокатион ZnOH^+ [14].

Изучение кинетики сорбции показало, что равновесие устанавливается в течение 5 мин. Изотерма сорбции циркония (рис. 1, кривая 3) может быть условно отнесена к L3 типу [11]. Начальный участок изотермы свидетельствует о наличии химического взаимодействия циркония с иммобилизованным морином. Второй участок изотермы (при концентрации циркония в растворе $\geq 2 \times 10^{-3} \text{ M}$) имеет линейную форму, которая может быть обусловлена сорбцией полимерных ионов циркония, преобладающих в растворе в этих концентрационных условиях при pH 1 [14].

К сожалению, идентификация комплекса, образующегося на поверхности модифицированно-

го СГ, осложнена полимолекулярной формой иммобилизованного морины, а также отсутствием полной аналогии между спектром отражения R-CG2 с адсорбированным цирконием и спектром поглощения раствора комплекса $\text{Zr} : \text{R} = 1 : 1$ (рис. 5).

Изучение зависимости степени извлечения циркония от объема раствора и массы сорбента показало, что максимальный коэффициент концентрирования равен 500 мл/г ($V = 50 \text{ мл}$, $m = 0,1 \text{ г}$).

На основе полученных результатов разработана методика сорбционно-спектрофотометрического определения циркония. Уравнение градуировочного графика при объеме пробы 50 мл имеет вид $\Delta R_{420} = 0,151 + 0,017 c$ (мкг/проба), $r = 0,998$. Предел обнаружения равен 1 мкг в пробе, линейность графика сохраняется до 40 мкг в пробе (объем пробы 50 мл, масса сорбента 0,1 г). Определению Zr ($1 \times 10^{-6} \text{ M}$) с иммобилизованным морином не мешают 1000-кратные количества Th, Sn, Co, Ni, Cu, Fe(III), Zn (100); Al, SO_4^{2-} . Разработанная методика применяется для определения циркония в сплавах на основе алюминия. Результаты, представленные в табл. 1, свидетельствуют об удовлетворительной правильности и воспроизводимости предложенной методики.

Сорбционно-спектрофотометрическое определение Zr в сплавах на основе алюминия. Навеску сплава (0,017 г) обрабатывали 10 мл 6 M HCl сначала на холоду, затем при умеренном нагревании. Прозрачный раствор перенесли в мерную колбу емк. 25 мл, доводили дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивали. В стакан емк. 100 мл помещали 1,0 мл полученного раствора и 24 мл воды. Полученный раствор перемешивали с 0,1 г с R-CG2 в течение 10 мин, сорбент отделяли фильтрованием, высушивали на воздухе и измеряли коэффициент диффузного отражения при

Таблица 2. Сравнительная характеристика разработанной методики и известных фотометрических методик определения циркония

Реагент	Условия определения	Мешающие ионы (кратные количества)	Диапазон линейности градуировочного графика, мкг/50 мл	Литература
Фенилфлуорон (этанольный раствор)	0,4-0,5 M HCl, желатин	F^- , PO_4^{3-} , Ti, Sn, Sb, Ta, Nb; Fe(50); Cr, Co, Ni, Cu(200)	16-100	[14]
Арсенazo-III	2 M HCl, желатин, 100°C	U, Th, F ⁻ , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; Fe, Cr, Cu, Nb, PЗЭ(10); Be, Ni, Ti, Sn(20)	5-30	[14]
Морин (метанольный раствор)	0,4-0,7 M HCl	Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr, Ni, Co, Al(1)	0-200	[14]
Морин-ионообменник КУ-2, Sefadex G 25	5-10 M HCl	Hf, Cr^{6+} (25); Be, Al, Ga, In, Th, Ge, Nb, Ta, Bi(500); Sn(1)	50-500	[3]
Морин-СГ	0,1 M HCl	Co, Ni, Cu, Fe^{3+} , Th, Sn, Zn(100); Al, SO_4^{2-} (1000)	1,5-40	Настоящая работа

440 нм. Содержание циркония в сплаве находили по градуировочному графику, для построения которого готовили серию растворов по 25 мл 0.1 М HCl, содержащих от 1 до 40 мкг циркония. Каждый раствор перемешивали с навеской (0.1 г) R-CГ2 в течение 10 мин. Сорбент отделяли, высушивали на воздухе и измеряли коэффициент диффузного отражения при 440 нм.

В табл. 2 приведена сравнительная характеристика разработанной методики с известными фотометрическими и сорбционно-люминесцентными методами определения циркония. Полученные результаты свидетельствуют о том, что использование иммобилизованного морина позволяет повысить чувствительность и избирательность определения. Методика экспрессна и проста в исполнении.

Работа была выполнена частично по Международной Соросовской программе поддержки образования в области точных наук (ISSEP), грант № SPU073063; APU073033.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Невская Е.М., Назаренко В.А. // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. № 9. С. 1699.
2. Пидипенко А.Т., Васильчук А.В. // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 4. С. 581.

Determination of Zirconium Using Morin Immobilized on Silica Gel

O. A. Zaporozhets, L. S. Ivan'ko, I. V. Marchenko, and V. V. Sukhan
Shevchenko Kiev State University, Vladimirskaia ul. 64, Kiev, 252033 Ukraine

The sorption of 5,7,2',4'-tetrahydroxyflavonol from butanol and acetone-hexane (1 : 4) solutions on highly dispersed silica is studied. A solid-phase reagent is proposed for the sorption-spectrophotometric determination of down to 30 µg/L zirconium(IV).

3. Зельцер Л.Е., Верещагина Н.Г. // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 10. С. 2041.
4. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Лисичкина Г.В. М.: Химия, 1986. 247 с.
5. Запорожец О.А., Гивер О.М., Сухан В.В. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 7. С. 702.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Пер. с англ. М.: Мир, 1976. 541 с.
7. Методы анализа чистых химических реагентов. М.: Химия, 1984. 280 с.
8. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Химия, 1967. 304 с.
9. Горюшина В.Г., Романова Е.В. // Заводск. лаборатория. 1957. Т. 23. № 7. С. 781.
10. Мустафин И.С., Шукина В.С. // Журн. аналит. химии. 1966. Т. 21. № 3. С. 309.
11. Giles C.H., McEwan T.H., Nakha S.N., Smith D. // J. Chem. Soc. 1960. V. 10. P. 3973.
12. Теркин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967. 616 с.
13. Чеботарев А.Н., Шафран К.Л., Зеленая Е.А. // Укр. химич. журн. 1997. Т. 63. № 10. С. 132.
14. Елинсон С.В., Петров К.И. Аналитическая химия циркония и гафния. М.: Наука, 1965. 240 с.
15. Морозко С.А., Иванов В.М. // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 8. С. 858.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК 543.4:543.064:54.412.2

МЕТОД ДВУХ РЕАГЕНТОВ НА ТВЕРДОЙ ФАЗЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ(V) И МОЛИБДЕНА(VI) ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

© 2000 г. О. П. Швоева, В. П. Дедкова, С. Б. Саввин

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
117975 Москва, ул. Косыгина, 19

Поступила в редакцию 14.05.99 г., после доработки 08.09.99 г.

Изучена возможность использования двух реагентов для определения двух элементов из одной пробы на одном диске волокнистого сорбента. На диске анионообменного волокнистого материала сорбируют ванадий(V) и молибден(VI), которые затем поочередно детектируют методом спектроскопии диффузного отражения 8-оксихиноли-5-сульфокислотой и фенилфлуороном. Показана возможность определения при совместном присутствии ванадия и молибдена при соотношениях 1 : 10-10 : 1 в диапазоне концентраций 0.01-0.15 мкг/мл ($S, < 0.15$). Предел обнаружения 0.005 и 0.003 мкг/мл ванадия и молибдена соответственно.

Волокнистые, наполненные тонкодисперсными ионообменниками, материалы используют в сорбционно-спектроскопических и тест-методах определения ионов металлов [1-3]. Возможности этих материалов широки, во-первых, вследствие хороших кинетических и сорбционных свойств, позволяющих использовать их как в модифицированном органическими реагентами, так и не модифицированном виде, а во-вторых, благодаря химической и механической устойчивости и другим качеств. Границы их применения изучаются и все более расширяются.

Настоящая работа посвящена изучению возможности определения двух ионов металлов при совместном присутствии из одной пробы на одном и том же диске носителя на примере ионов ванадия(V) и молибдена(VI).

Известно, что ванадий можно отделить от сопутствующих элементов методом катионного или анионного обмена. Для концентрирования ванадия используют химически модифицированные кремнеземы, волокнистые сорбенты, целлюлозные фильтры с конформационно подвижными группами и др. Для спектрофотометрического определения ванадия применяют пероксид водорода, кислородный оранжевый, 4-(2-пиридилazo)резорцин (ПАР), 1-(2-пиридилazo)-2-нафтол, 8-оксихинолин и другие реагенты [4].

8-Оксихинолин (Ох) – один из наиболее широко применяемых органических реагентов [5], взаимодействует с многими элементами, и избирательность его невелика. Она может быть существенно улучшена регулированием pH и применением маскирующих комплексообразующих веществ. Целлюлозный сорбент с иммобилизованным Ох использован для концентрирования титана и ванадия на потоке при их определении в природных водах методом масс-спектрометрии [6].

Волокнистые материалы, наполненные Ох, используются для концентрирования свинца, меди и кадмия при анализе воды [7]. Сорбционные патроны ДИАПАК-С₁₈, модифицированные Ох, применены для концентрирования кадмия и свинца [8].

Ранее нами были изучены возможности использования волокнистого материала, наполненного анионообменником АВ-17 и модифицированного Ох и 8-оксихиноли-5-сульфокислотой (Ох-сфк) в качестве носителя при проведении реакции определения ванадия с ПАР. Установлено, что Ох-сфк более прочно удерживается анионом, чем Ох, и сорбция осуществляется за счет сульфогрупп реагента, оставляя функционально-аналитическую группировку -азот-окси- свободной для комплексообразования с ванадием. Поэтому в настоящей работе мы использовали Ох-сфк.

Из литературы известно, что анионообменники слабо сорбируют молибден(VI) из разбавленных растворов HNO₃ или HCl. Максимальное поглощение молибдена отмечено из 5 М HCl, из более чем 7 М HF, в присутствии тиогликолятов из 0.1 М H₂PO₄ [9]. Селективных фотометрических реагентов для определения молибдена не известно. Чаще всего для его определения используют тиоцианаты, дитиол и производные триоксифлуорона, особенно фенилфлуороном (ФФ) [10, 11]. Нашими исследованиями установлено, что при pH 4 из раствора 0.2%-ной аскорбиновой кислоты молибден сорбируется на волокнистом материале, наполненном анионообменником АВ-17, и определяется с ФФ на фоне 7-кратных количества ванадия.

Полученные данные были использованы при изучении возможности определения ванадия(V) и молибдена(VI) при совместном присутствии на одном диске носителя.