

УДК 543.544

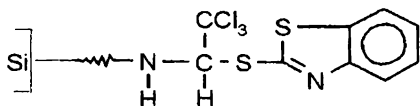
Н. А. Дьяченко, А. К. Трофимчук, А. Г. Сахно

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА (III), ЦИНКА (II) И КАДМИЯ (II) НА КРЕМНЕЗЕМЕ С ПРИВИТЫМИ N-ПРОПИЛ-N'[1-(2-ТИБЕНЗТИАЗОЛ)-2,2',2"-ТРИХЛОРЭТИЛ] МОЧЕВИННЫМИ ГРУППАМИ

Изучена сорбция железа (III), цинка (II) и кадмия (II) на кремнеземе с химически закрепленными N-пропил-N'[1-(2-тиобенз-тиазол)-2,2',2"- трихлорэтил] мочевиными группами (ТБТС). Найдены условия практически полного извлечения указанных металлов из водных растворов. Предложена методика фотометрического определения железа (III) в воде с предварительным концентрированием на сорбенте.

Определению переходных металлов в воде, как правило, предшествует их предварительное концентрирование, что связано с низким содержанием металлов в них. Высоких коэффициентов сорбционного концентрирования можно достичь посредством кремнезема, содержащего различные функциональные группы. Такие сорбенты характеризуются также достаточно высокой скоростью установления сорбционного равновесия и легкостью десорбции ионов металлов [1].

Цель настоящей работы — выбор условий концентрирования ионов Fe(III), Zn(II) и Cd(II) посредством сорбента ТБТС:



Данный сорбент устойчив к действию химических реагентов, обладает хорошими кинетическими характеристиками, легко регенерируется и может быть многократно использован. Ранее показано [2, 3], что сорбент ТБТС эффективно сорбирует благородные металлы. Синтез сорбента с использованием широкопористого силикагеля "С-80" (удельная поверхность 80 м²/г) описан в [2]. Содержание привитых функциональных групп, рассчитанное по данным элементного анализа на азот и серу, составляет 0.08 ммоль/г.

Исходные растворы железа (III), цинка (II) и кадмия (II) готовили из солей квалификации "х. ч." и устанавливали их концентрацию комплексонометрически. Необходимое значение pH создавали HCl и KOH и контролировали прибором "pH-262". Равновесную концентрацию Fe(III) в водной фазе определяли спектрофотометрически с 1,10-фенантролином [4], а Zn(II) и Cd(II) — с 4-(2-пиридил-азо)резорцином [5] или атомно-адсорбционным методом на спектрометре "Сатурн".

© Н. А. Дьяченко, А. К. Трофимчук, А. Г. Сахно, 2000

Сорбцию проводили в статических и динамических условиях. В статическом режиме 0.2 г сорбента помещали в 10 мл исходного раствора, встряхивали в течение 15 мин, что достаточно для установления сорбционного равновесия. В динамическом варианте 0.2 г сорбента помещали в колонку с внутренним диаметром 4 мм, через которую пропускали растворы солей металлов со скоростью 2 мл/мин.

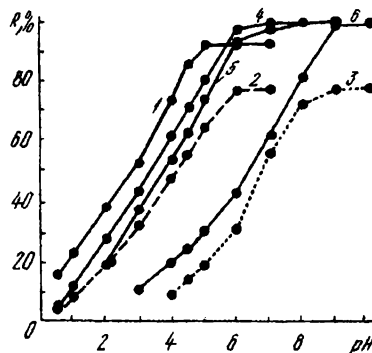


Рис. 1. Зависимость степени сорбции металлов сорбентом ТБТС от pH раствора в отсутствие (1—3) и в присутствии 1,10-фенантролина (4—6): 1, 4 — Fe(III); 2, 5 — Zn(II); 3, 6 — Cd(II).

Влияние кислотности водной фазы на сорбцию металлов изучали в интервале pH 1—10. Как видно из рис. 1, Fe(III) сорбируется ТБТС на 93 %, а ионы Zn(II) и Cd(II) — только на 78 %. Известно, что взаимодействие ионов легкогидролизующихся элементов с сорбентом может протекать не только с привитыми функциональными группами, но и с остаточными силанольными группами поверхности кремнезема [1]. Поэтому нами была изучена также сорбция рассматриваемых металлов из водной фазы на немодифицированном силикагеле при различных значениях pH водной фазы. Опыты показали, что степень извлечения металлов силохромом

“С-80” составляет всего 30—50 %. Это свидетельствует о том, что привитые функциональные группы на поверхности ТБТС оказывают существенное влияние на процесс сорбции Fe(III), Zn(II) и Cd(II).

Известно [6], что введение в раствор дополнительных лигандов приводит к улучшению сорбции металлов модифицированными кремнеземами. В качестве такого лиганда нами был выбран 1,10-фенантролин. Установлено, что эффективность сорбента ТБТС по отношению к изучаемым металлам в этом случае выше. Так, при оптимальной концентрации 1,10-фенантролина $(3-5) \cdot 10^{-3}$ М степень извлечения Fe(III), Zn(II) и Cd(II) достигает 100 % (рис. 1, кривые 4—6).

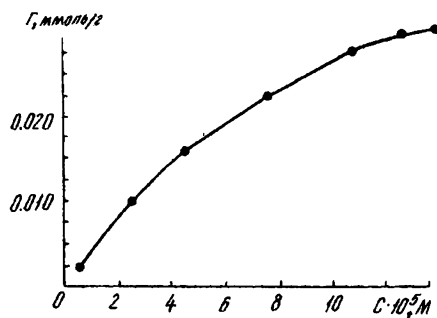


Рис. 2. Изотерма сорбции железа (III).

Емкость сорбента ТБТС определялась в оптимальных условиях сорбции. Рис. 2 иллюстрирует зависимость сорбции Fe(III) от его равновесной концентрации, из которого видно, что распределение Fe(III) между модифицированным кремнеземом и раствором описывается изотермой Ленгмюра. Аналогичный вид имеют изотермы сорбции Zn(II) и Cd(II). Сорбционная емкость сорбента ТБТС по отношению к ионам этих металлов составила, ммоль/г: 0.03 по Fe(III), 0.025 по Zn(II) и 0.04 по Cd(II). Выпуклый характер изотерм сорбции свидетельствует о том, что извлечение ионов металлов из раствора происходит за счет хемосорбции, обусловленной процессами комплексообразования. Можно предположить, что металлы извлекаются сорбентом, подобно [7, 8], в результате координации их к донорным атомам азота и серы привитого лиганда с образованием координационно ненасыщенных, по отношению к металлам, комплексов 1:1 или 1:2. Поэтому на поверхности ТБТС с сорбированным металлом возможно присоединение дополнительных лигандов с образованием разнолигандных комплексов.

В условиях эксперимента ионы Zn(II) и Cd(II) находятся преимущественно в виде гидроксокомплексов $M(OH)^+$, $M(OH)_2$, а в случае Fe(III) в растворе преобладают гидроксоформы $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)^{++}$ и $Fe(OH)_3$ [9]. В присутствии 1,10-фенантролина гидро-

Т а б л и ц а 1

Концентрирование ионов металлов (содержание металлов 15 мкг, $n = 5$, $P = 0.95$)

Ион металла	рН сорбции	Найдено (мкг) в пробе объемом, мл		
		50	100	500
Fe(III)	6.5	14.5 ± 0.2	14.6 ± 0.3	14.7 ± 0.2
Zn(II)	6.0	14.8 ± 0.4	14.8 ± 0.3	14.6 ± 0.2
Cd(II)	9.0	14.4 ± 0.5	14.8 ± 0.5	14.5 ± 0.4

лиз этих металлов практически не происходит, так как Fe(III), Zn(II) и Cd(II) образуют устойчивые фенантролиновые комплексы с константами устойчивости $\lg \beta_3 = 14.1; 17.1; 14.6$ соответственно [10]. Образование разнолигандных комплексов на поверхности ТБТС в таких растворах можно представить следующей схемой (заряд комплексов опущен):



раствор поверхность поверхность раствор

Определяемые металлы концентрировали из водных растворов на сорбенте ТБТС в присутствии $4 \cdot 10^{-2}$ М 1,10-фенантролина и десорбировали 5 мл 3М HNO₃ или HCl. Zn(II) и Cd(II) после элюирования определяли атомно-абсорбционным, а Fe(III) — фотометрическим методом. Результаты концентрирования металлов из водных растворов приведены в табл. 1. Степень извлечения металлов в оптимальных условиях составляет 96—99 % и не изменяется при увеличении объема пробы от 50 до 500 мл.

В основу сорбционно-фотометрического определения железа положено концентрирование железа (III) из водных растворов и последующее его фотометрическое определение в виде фенантролинового комплекса. Определению железа не мешают 10-кратные избытки меди, кобальта, хрома и цинка, 50-кратные избытки кадмия, а также фосфаты, фториды, хлориды, сульфаты, ацетаты и цитраты. Нижняя граница определяемых содержаний железа составляет 2 мкг/л. Методика применена для определения общего железа в воде.

К 100—200 мл анализируемой воды добавляли по 1 мл разбавленных (1:1) HNO₃ и H₂SO₄ и нагревали в течение часа на песчаной бане. Затем добавляли 5 мл 0.1 М раствора 1,10-фенантролина и раствором NaOH доводили рН до 6.5. В хроматографическую колонку диаметром 4 мм помешали 0.2 г сорбента, колонку промывали дистиллированной водой и пропускали пробу воды через слой сорбента со скоростью 2 мл/мин. Железо десорбируют 5 мл 3М HCl и затем детектируют в элюенте фотометрическим методом. Результаты сорбционно-фотометрического определения железа представлены в табл. 2. Правильность разработанной методики

Результаты определения общего железа в воде ($n = 0,5$, $P = 0,95$)

Вода	Введено	Найдено	S_r
	мкг/мл		
Днепровская	—	$0,48 \pm 0,08$	0,08
	0,20	$0,69 \pm 0,04$	
Питьевая	—	$0,13 \pm 0,03$	0,06
	0,10	$0,23 \pm 0,09$	
Артезианская	—	$0,03 \pm 0,07$	0,07
	0,10	$0,13 \pm 0,05$	

проверена методом добавок. Чувствительность предлагаемой методики определения железа в воде на порядок выше, по сравнению с известной методикой с 1,10-фенантролином [11, 12] при той же достаточно высокой селективности.

Таким образом показано, что сорбент ТБТС можно использовать для концентрирования железа (III), цинка (II) и кадмия (II) при определении их в воде.

РЕЗЮМЕ. Визначено умови кількісного вилучення Fe (III), Zn (II) і Cd (II) на силікагелі з прищепленими N-пропіл-N'[1-(2-

тіобензтіазол)-2,2',2''-трихлоретил]сечовинними групами (ТБТС). Встановлено, що сорбент ТБТС може бути використаний для концентрування цих металів при визначенні їх у воді.

SUMMARY. Conditions were determined for quantitative recovery of Fe (III), Zn (II) and Cd (II) with silicagel sorbent containing N-propyl-N'[1-(2-thiobenzothiazole)-2,2',2''-trichloroethyl]urea groups (TBTS). It was determined that sorbent TBTS can be used for concentrating these metals at analysing them in water.

1. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г. В. Лисичкина. -М.: Химия, 1986.
2. Дьяченко Н. А., Трофимчук А. К., Вовк М. В., Сухан В. В. // Укр. хим. журн. -1992. -58, № 11. -С. 962—965.
3. Дьяченко Н. А., Трофимчук А. К., Сухан В. В. // Журн. аналит. химии. -1995. -50, № 8. -С. 842—844.
4. Умланд Ф., Янсон А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. -М.: Мир, 1975.
5. Иванов В. М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. -М.: Наука, 1982.
6. Turker A., Tunceli A. // Fresenius J. Anal. Chem. -1993. -345, № 12. -P. 755—758.
7. Yoshida T., Yamasaki K., Sawada S. // Bull. Chem. Soc. Jap. -1979. -52, № 10. -P. 2908—2912.
8. Raper E. S. // Coord. Chem. Rev. -1985. -61. -P. 115—184.
9. Фиштик И. Ф., Ватаман И. И. Термодинамика гидролиза ионов металлов. -Кишинев: Штиинца, 1988.
10. Smith R. M., Martell A. E. Critical Stability Constants. -New York; London: Plenum Press, 1975. -Vol. 2.
11. Вода питьевая. Методы определения содержания общего железа. ГОСТ 4011-72.
12. Фошин Г. С. Воды. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. -М.: Протектор, 1995.

Киевский университет им. Тараса Шевченко

Поступила 20.10.98

УДК 543:42.062+546.171.5

Ю. В. Савельев, В. А. Храновский, В. К. Харитоновна, В. Я. Веселов, А. П. Греков

АНАЛИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО N,N-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ*

С помощью ИК-, ЯМР-, УФ-спектроскопии, газовой хроматографии и потенциометрического титрования в неводной среде проведено количественное определение основного вещества образцов синтетического N,N-диметилгидразина (ДМГ), а также идентификация и определение доминирующих примесей — формилгидразона N,N-диметилгидразина, N,N-диметиламина.

Гидразин и его алкилпроизводные широко применяются в синтетической химии при создании материалов различного назначения (полимеров, лекарственных препаратов и др.) [1, 2]. Разработан ряд методов анализа смесей гидразина и алкилгидразинов, основанных на кислотно-основном оттитровывании указанных веществ [3]. Предложены и спектрофотометрические методы установления их состава [3]. Сюда необходимо добавить также чисто физические инструментальные методы обнаружения гидразина

и его алкилпроизводных (ИК-, КР-, ЯМР- и фотоэлектронную спектроскопию) [4]. Однако каждый из этих методов может быть применен для анализа смесей гидразинов, качественный состав которых известен или требует подтверждения.

Цель настоящей работы — выбор методов анализа смесей гидразина и его производных, используемых в промышленности при получении полимеров, в том числе идентификации и определения примесей [5]. Изучена также чистота исход-

* Работа финансирована УНТЦ.