

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА, ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ
РЕВОЛЮЦИИ И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М. В. ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

Кафедра аналитической химии

Специализированный ученый совет Д.053.05.60
по химическим наукам

На правах рукописи

МАРЧАК Татьяна Витальевна

**АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ
ИОНООБМЕННИКОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ
АЗОСОЕДИНЕНИЯМИ**

02.00.02 — Аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МОСКВА — 1982

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Научный руководитель — кандидат химических наук, доцент **Т. А. Белявская.**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор **К. М. Ольшанова,**
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Г. И. Малофеева.

Ведущая организация — Белорусский государственный университет имени В. И. Ленина, кафедра аналитической химии.

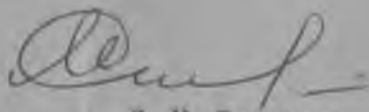
Защита диссертации состоится «23» июня
1982 г. на заседании Специализированного ученого совета по химическим наукам (Д.053.05.60 — аналитическая химия) при Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова в «15³⁰» часов в аудитории 244.

Автореферат разослан «17» мая 1982 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова.

Отзывы на реферат просим направлять по адресу: 117234, Москва, В-234, Ленинские Горы, МГУ, химический факультет, кафедра аналитической химии.

Ученый секретарь Совета —
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник


Л. Н. Симонова

ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Поиск новых методов концентрирования элементов, разработка высокоселективных и чувствительных методов анализа являются весьма актуальными. Перспективно сочетание методов избирательного концентрирования с последующим экспрессным и чувствительным определением элементов современными физическими и физико-химическими методами, то есть создание комбинированных методов анализа. Наиболее целесообразно применять для избирательного концентрирования хелатообразующие ионообменники, в частности, модифицированные, полученные в результате сорбции органических реагентов ионообменниками стандартного типа. В литературе модифицированным ионообменникам посвящено сравнительно небольшое число работ. Проведение исследований по рациональному выбору органических реагентов, нахождению условий модифицирования ионообменников и условий их применения для разделения, концентрирования и определения элементов представляет как теоретический, так и практический интерес и является актуальным.

Целью настоящей работы явилось:

- изучение сорбции двух реагентов - гетероцилических оксиазосоединений ионообменниками стандартного типа и выяснение механизма их сорбции с целью получения модифицированных хелатообразующих сорбентов;

- исследование условий избирательного концентрирования меди, никеля, железа (III) и палладия модифицированными сорбентами;

- установление корреляции между сорбционным поведением элементов, свойствами ионообменников и комплексов элементов с реагентами-модификаторами;

- изучение кинетики сорбции элементов модифицированными сорбентами, установление скоростьопределяющей стадии и корреляции между кинетическими характеристиками, свойствами раствора и ионообменника;

- разработка сорбционно-фотометрических методов концентрирования и определения элементов.

Научная новизна. Изучен механизм сорбции 1-(2-тиазолилазо)-2-нафта-3,6-дисульфокислоты (ТАН-3,6S) и 2-(2-тиазолилазо)-5-дэтиламинофенола (ТААФ) ионообменниками АВ-17х8 и КУ-2х8, определены константы диссоциации реагентов в фазе сорбентов и показано влияние ионного состояния органических реагентов на их сорбцию.

Изучено влияние органических растворителей на сорбцию реагентов. Установлена корреляция между сорбцией реагентов и свойствами ионообменников и реагентов в водно-органических средах, а также характеристиками водно-органических растворителей.

Изучено комплексобразование элементов с реагентами-модификаторами в растворе и в фазе сорбента. Показано, что состав комплексов в фазе сорбента идентичен их составу в растворе. Устойчивость комплексов в фазе сорбента ниже из-за образования напряженных циклов.

Проведено сравнительно изучение сорбции меди, никеля, железа (III) и палладия модифицированными ионообменниками и показано, что сорбция элементов зависит от состава и устойчивости комплексов, образующихся в фазе сорбента.

Установлен механизм кинетики сорбции элементов модифицированными ионообменниками - диффузия в пленке, показано, что возможно изменение механизма кинетики сорбции при изменении состава комплекса элемента с реагентом-модификатором. Найден систематический подход к разработке сорбционно-фотометрических методов анализа.

Практическая ценность. Простым путем получены хелатообразующие сорбенты, в определенных условиях избирательно сорбирующие ионы меди, никеля и палладия (II). Разработаны новые комбинированные сорбционно-фотометрические методы определения меди, никеля и палладия (II), заключающиеся в концентрировании элементов модифицированными сорбентами и последующем фотометрировании полученного концентрата. Достоинствами методов являются простота, экспрессность, возможность повторного использования ионообменников, а также возможность определять элементы с низкими пределами обнаружения: медь - $1 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл, никель - $2 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл, палладий - $4 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл, что в 20-50 раз ниже предела обнаружения этих элементов спектрофотометрическим методом без сорбции. Методы применены к анализу некоторых промышленных объектов. Сорбционно-фотометрический метод определения палладия использован в лаборатории института ГИРЕДМЕТ для определения палладия в кеках выщелачивания остатков карбонильного синтеза.

В работе защищаются:

- результаты исследования сорбции ТАН-3, 6S и ТААФ ионообменниками АВ-17x8 и КУ-2x8 из водных и водно-органических растворов и устойчивости полученных модифицированных ионообменников в кислых и водно-органических средах;

- результаты сравнительного изучения сорбции меди, никеля, железа (Ш) и палладия модифицированными ионообменниками;
- результаты изучения кинетики сорбции элементов модифицированными сорбентами;
- результаты практического применения сорбционно-фотометрических методов для анализа промышленных объектов.

Апробация работы. Сорбционно-фотометрический метод определения палладия был использован в лаборатории института ГИРЕДМЕТ для определения палладия (П) в кеках выщелачивания остатков карбонильного синтеза. Результаты исследований были доложены на Всесоюзной конференции по ионному обмену (Москва, июнь 1979 г.) и Всесоюзной конференции "Иониты-81" (Воронеж, июнь 1981 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 работ в виде статей и тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, общих выводов, списка литературы. В главе I дан обзор литературы по аналитическому применению хелатообразующих сорбентов (привитых и модифицированных), обсуждены данные по изучению сорбции органических реагентов стандартными ионообменниками. В главе II приведена методика эксперимента и методы контроля. Главы III-UI содержат полученные результаты и их обсуждение с краткими выводами по каждой главе. Глава VII посвящена практическому применению изученных систем. В приложении содержится акт об использовании разработанного сорбционно-фотометрического метода определения палладия для анализа кеков выщелачивания остатков карбонильного синтеза.

Работа написана на 155 страницах машинописного текста, содержит 60 рисунков и 20 таблиц. Список литературы включает 146 наименования работ отечественных и зарубежных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Экспериментальная часть

В работе использовали хлориды меди, никеля, железа (Ш) и палладия (П), приготовленные растворением соответствующих солей. Содержание элементов в стандартных растворах определяли электрогравиметрически и комплексонометрическим титрованием (медь и никель) и гравиметрически осаждением в виде гидроксида (железо (Ш)) или диметилглиоксимата (палладий).

Реагенты: I-(2-тиазолилазо)-2-нацтол-3,6-дисульфокислота

(ТАН-3,6S) и 2-(2-тиазолилазо)-5-диэтиламинофенол (ТААФ) были синтезированы по известным методикам. Идентификацию полученных соединений проводили элементным анализом и сравнением электронных спектров поглощения с литературными данными.

Спектры поглощения и оптические плотности измеряли на спектрофотометрах СФ-4 и СФ-10, значения $pH > 1$ контролировали потенциометрами "рН-340" и "рН-121", значения $pH < 1$ вычисляли с учетом коэффициентов активности. Активность хлорид-ионов определяли ионометрически с использованием хлорселективного электрода ЭСрЛ-01.

В работе использовали отечественные ионообменники КУ-2x8 и АВ-17x8 зернением 0,1-0,25 и 0,25-0,5 мм в Ca - и Cl - и SiO_2 -формах, соответственно. Ионообменники кондиционировали по стандартным методикам.

Модифицированные ионообменники получали, встряхивая определенную навеску ионообменника с рассчитанным количеством реагента-модификатора в экспериментально выбранных условиях. В работе использовали модифицированные ионообменники АВ-17x8 и КУ-2x8, содержащие $n \cdot 10^{-7}$ - $n \cdot 10^{-5}$ М реагента на 1 г сорбента.

Сорбцию органических реагентов контролировали по изменению оптической плотности равновесного раствора. Сорбцию элементов определяли по изменению их концентрации во внешнем растворе, а также непосредственным фотометрированием фазы сорбента по разработанным нами методикам. Для определения меди, никеля и палладия в растворах использовали известные фотометрические реакции этих элементов с ТАН-3,6S, железа (III) - с сульфосалициловой кислотой.

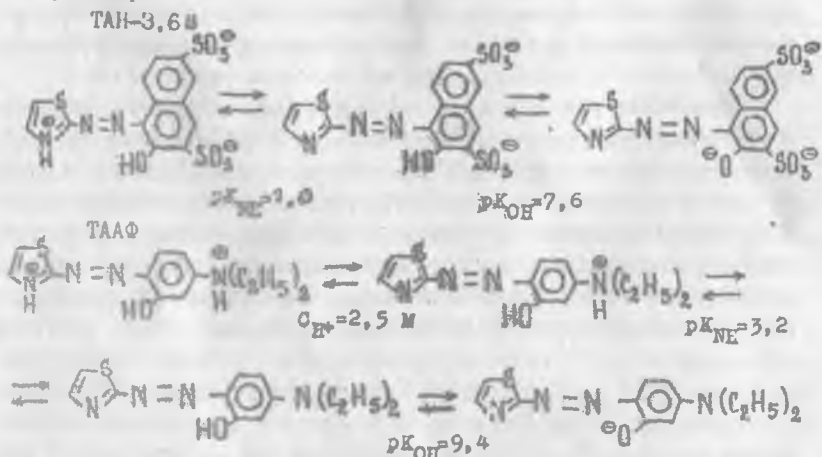
1. Изучение сорбции органических реагентов ионообменниками стандартного типа

Вопрос о сорбции органических реагентов ионообменниками интересен как с теоретической точки зрения (выяснение механизма сорбции), так и с практической - для получения и использования модифицированных ионообменников.

Сорбция ТАН-3,6S и ТААФ катионообменником КУ-2x8 и анионообменником АВ-17x8 была изучена в зависимости от кислотности среды, природы и содержания органических растворителей, природы и концентрации аниона макрокомпонента во внешнем растворе.

В зависимости от кислотности среды ТАН-3,6S и ТААФ в раст-

ворах и в фазе сорбента могут существовать в различных формах, однако, как нами установлено, рК в фазе сорбентов меньше, чем в растворе.



На рис. I приведены кривые сорбции ТАН-3,6S и ТААФ конособенниками стандартного типа в зависимости от кислотности среды.

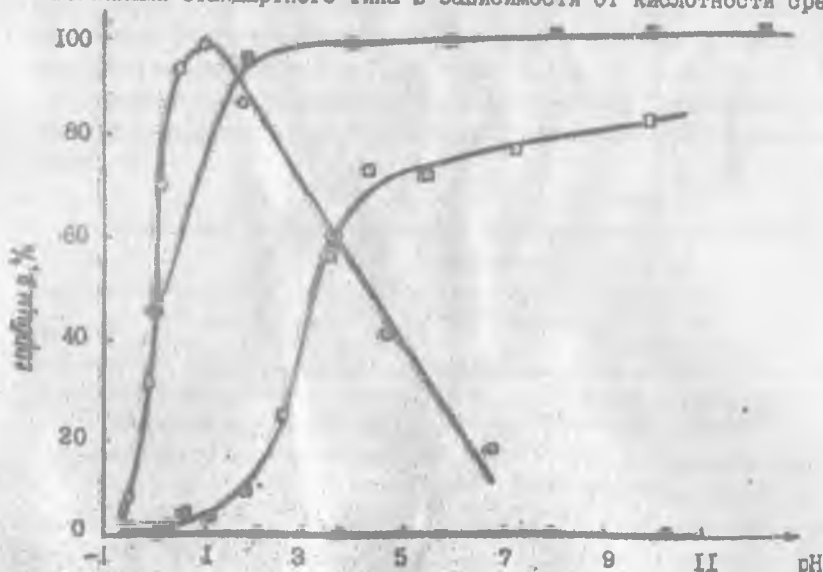


Рис. I. Зависимость сорбции ТАН-3,6S (○, □) и ТААФ (○, □) АВ-17x8 (○, □) и КУ-2x8 (○, □) от кислотности среды

Из сопоставления полученных экспериментальных сорбционных кривых с диаграммами состояния реагентов в растворе следует, что сорбция реагентов ионообменниками находится в соответствии с ионным состоянием реагентов в растворе, а оптимальные условия сорбции создаются в области наиболее полной диссоциации реагентов.

В присутствии органических растворителей сорбция реагентов стандартными ионообменниками понижается с ростом концентрации органического растворителя (рис. 2), причем наблюдается корреляция между сорбцией органических реагентов и диэлектрической проницаемостью водно-органических растворов. Вероятно, это связано как с изменением набухания ионообменников, так и с изменением кислотно-основных свойств реагентов: повышением их силы как катионокислоты и как одноосновной кислоты.

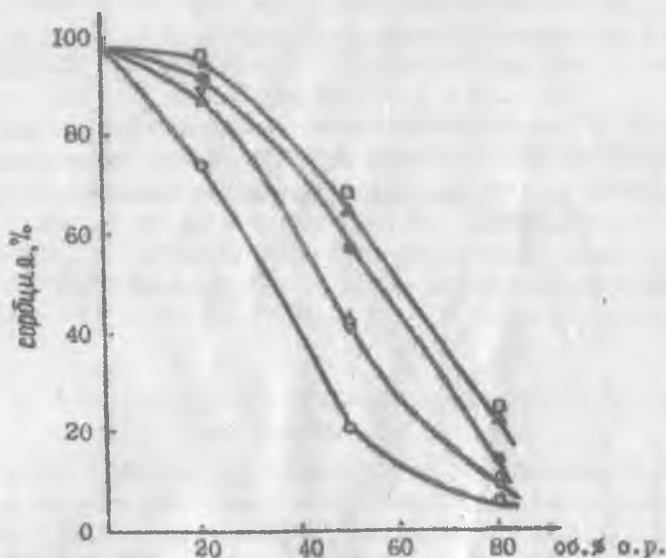


Рис. 2. Зависимость сорбции ТААФ КУ-2хВ-Ма на растворах 0,1 М HCl от природы и концентрации органического растворителя:

- - ацетон ▲ - этанол △ - пропанол
- ▼ - диоксан ○ - ДМФА □ - метанол

Для выяснения механизма сорбции ТАН-3,6В анионообменником АВ-17хВ использовали хлоридную форму ионообменника. Концентра-

цию хлорид-ионов, выделившихся в раствор в результате сорбции реагента, определяли ионометрически с помощью хлорселективного электрода. Оказалось, что в результате сорбции 1 мол ТАН-3,68 анионообменником в раствор выделяется 2 мол хлорида, что свидетельствует об ионообменном механизме сорбции реагента.

В то же время изучение десорбции реагентов с модифицированных ионообменников показало, что ТАН-3,68 достаточно прочно удерживается АВ-17х8 в водных и водно-органических растворах средней кислотности (в интервале 1 М H_2SO_4 - pH 4). Интервал устойчивости модифицированного ТААФ катионообменника в водных растворах значительно шире, чем оптимальный интервал сорбции реагента. Все это указывает на наличие, помимо ионообменного, необменных взаимодействий молекул органических реагентов (их конденсированных колец) с матрицей ионообменников, а в случае ТААФ связано также с низкой растворимостью реагента. С повышением содержания органических растворителей десорбция ТААФ возрастает, так как повышается сила реагента как катионокомплексы и увеличивается его растворимость. Это позволяет использовать модифицированный ТАН-3,68 анионообменник для работы в водных и водно-органических средах в интервале кислотности 1 М H_2SO_4 - pH 14, а модифицированный ТААФ катионообменник для работы в водных растворах в интервале кислотности 3 М H_2SO_4 - pH 14.

Проведенные исследования позволили выбрать оптимальные условия для получения и использования модифицированных сорбентов (табл. I).

Таблица I

Оптимальные условия получения и использования модифицированных сорбентов

Реагент	Условия	
	получения	использования
ТАН-3,68	АВ-17х8, pH 5-6, $\mu = 0,1$	Водные растворы
	водный раствор, $\tau = 2$ ч	$C_{H^+} \leq 2$ М
	:	Водно-органические
	:	растворы pH > 1
ТААФ	КУ-2х8, $C_{H^+} = 0,1$	Водные растворы
	водный раствор, $\tau = 2$ ч	$C_{H^+} \leq 2$ М

2. Исследование сорбции меди, никеля, железа (III) и палладия модифицированными сорбентами

Сорбция элементов модифицированными сорбентами была изучена в зависимости от кислотности внешней среды, концентрации реагента-модификатора в твердой фазе, природы и концентрации органических растворителей.

Изучение сорбции элементов модифицированными сорбентами в зависимости от указанных факторов показало, что сорбция меди из водных растворов значительна и практически постоянна в интервале pH 1-8, сорбция железа (III) наблюдается в узком интервале pH 2-4 и незначительна, сорбция никеля модифицированным анионообменником несколько возрастает в интервале pH 1-5, однако остается незначительной и в области pH 5-9 (рис. 3).

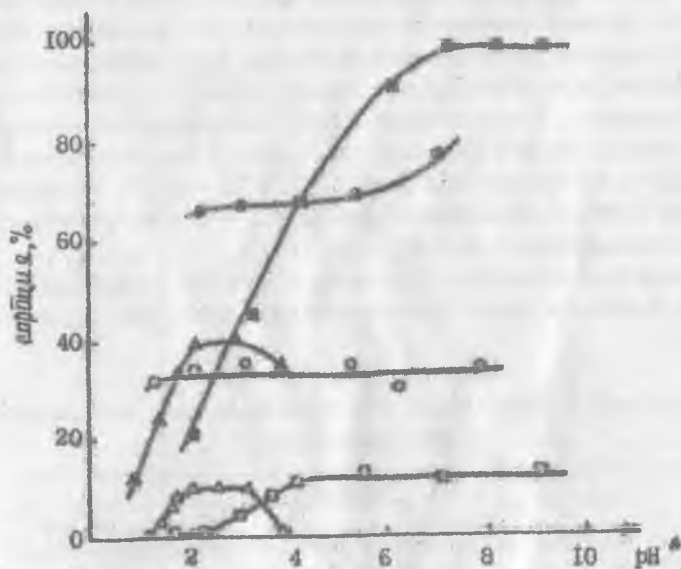


Рис. 3. Зависимость сорбции Cu (●, ○), Ni (■, □) и Fe (▲, △) модифицированным АВ-Г7х8 из водных (○, □, △) растворов и растворов, содержащих 80 об.% ацетона (●, ■, ▲) от кислотности среды.

Мы считаем, что различие в сорбции элементов модифицированным ТАН-3,6S анионообменником связано с различием в составе

комплексов, образуемых ионом металла-комплексобразователя с модификатором.

Согласно литературным данным в растворе медь образует с ТАН-3,69 в интервале pH 1-8 комплекс состава 1:1 ($\lg K_1 = 11,2$), а никель - в интервале pH 6-9 комплекс состава 1:2 ($\lg K_2 = 16,6$). Проведенные нами спектрофотометрические исследования показали, что состав комплексов в фазе сорбента тот же, что и в растворе (рис. 4).

Мы также провели спектрофотометрическое изучение комплексобразования железа (III) с ТАН-3,69 в растворе и показали, что в системе образуются, в зависимости от кислотности среды и концентрации органического растворителя, два комплекса. Состав комплексов был определен методом Асмуса, константы устойчивости рассчитаны по методу Соммера. Основные сведения о комплексах железа (III) с ТАН-3,69 в растворах приведены в табл. 2.

Таблица 2

Основные характеристики комплексов железа (III) с ТАН-3,69

Растворитель	Состав	Оптимальное pH образ.	λ_{max}	$\epsilon_{\lambda_{max}}$	$\beta_{\text{н}}$
Вода	1:2	3,8-4,3	565	$(1,12 \pm 0,03) \cdot 10^4$	$(2,5 \pm 0,8) \cdot 10^{16}$
60 об. % этанола	1:1	2,9-3,9	630	$(6,9 \pm 0,5) \cdot 10^3$	$(0,5 \pm 0,1) \cdot 10^{10}$

Энергия комплексобразования в фазе сорбента затрачивается на деформацию матрицы. Энергетические затраты на деформацию одномерной матрицы при комплексобразовании по типу 1:1 значительно ниже, чем при образовании комплексов состава 1:2, поэтому сорбция меди модификатором анионообменников из водных растворов выше.

При образовании в фазе сорбента комплексов состава 1:2 в процессе комплексобразования должны участвовать две фиксированные на матрице хелатообразующие группы. Если в растворе оба лиганда легко принимают необходимую геометрическую конфигурацию, то в ионообменнике это связано с дополнительной затратой энергии, необходимой для деформации как естественного состояния фиксированных групп, так и самой матрицы ионообменника. Нам подтверждено, что в результате комплексобразования по типу

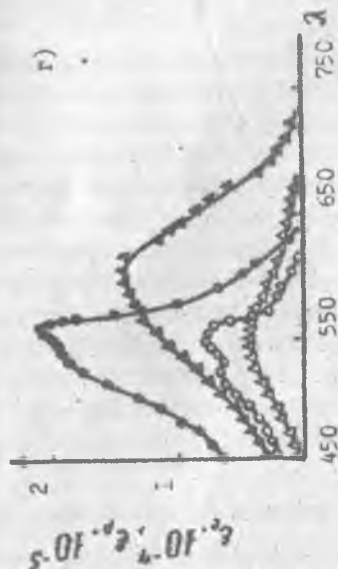
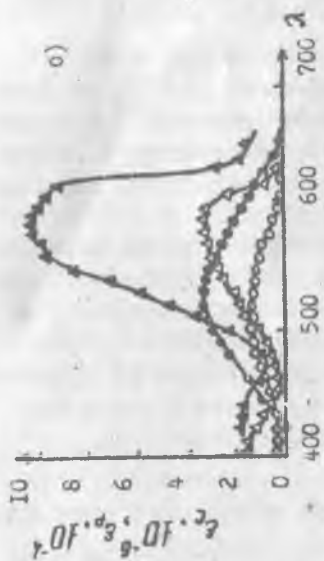


Рис. 4. Кривые светопоглощения ТАН-3,65 (а-в) (о, ●), ТАА2 (г) (○, ●) и их комплексов с Cu (а) (Δ, ●), Ni (б) (Δ, ●) и Pd (в, г) (Δ, ●) в растворе (○, ●) и в фазе сорбентов (●, ●)

1:2 образуют напряженные штифы с пониженной устойчивостью. Мы определили константу устойчивости комплекса никеля с ТАН-3,6Э в фазе сорбента и установили, что комплекс в фазе сорбента на несколько порядков менее устойчив, чем соответствующий комплекс в растворе. Устойчивость комплексов железа (Ш) с ТАН-3,6Э и в растворах невелика. Для подавления диссоциации малоустойчивых комплексов железа (Ш) с ТАН-3,6Э в фазе сорбента необходимы либо высокая концентрация реагента-модификатора, либо высокая концентрация металла.

Закономерным, по нашему мнению, является также значительное увеличение сорбции элементов модифицированным сорбентом в присутствии некоторых органических растворителей (ацетон, пропанол), сильно уменьшающих набухание сорбента АВ-17х8 (рис. 3). Известно, что деформация, наблюдаемая при комплексообразовании на хелатных сорбентах, находит свое выражение в сокращении объема его частиц. Органические растворители, уменьшая набухание ионообменника, благоприятствуют протеканию реакции комплексообразования с модификатором в фазе ионообменника.

По литературным данным, набухание аналога АВ-17х8 Дзуэко-1х8 максимально в воде и снижается в ряду растворителей ДМФА > пропанол > ацетон > диоксан. В такой же последовательности увеличивается сорбционная емкость комплексообразующих ионообменников. Энергетические затраты на дополнительную деформацию матрицы ионообменника значительно выше при образовании в фазе сорбента комплекса состава 1:2, поэтому влияние органических растворителей на сорбцию никеля более значительно, чем на сорбцию меди.

Емкость модифицированного ТАН-3,6Э АВ-17х8 по иону Fe(Ш) также возрастает в присутствии таких органических растворителей как ацетон и пропанол, что связано как с уменьшением энергетических затрат на деформацию полимерной матрицы, так и с образованием в водно-ацетоновых растворах комплексов состава 1:1.

Значительно более интересным является аналитическое использование комплексообразования в кислых средах. При работе в кислой среде повышается селективность реагентов, можно более определенно судить о формах существования элементов; выполнение определений методически проще, так как не требует строгого контроля pH. Из изучаемых нами элементов только палладий образует комплексы с реагентами-модификаторами в кислой среде и поэтому сорбируется модифицированными ионообменниками. Однако, как показали наши исследования, оптимальный интервал кислотности среды

для сорбции палладия модифицированными АВ-17х8 ТАН-3,68 I M H_2SO_4 - pH 2 и КУ-2х8 ТААФ 2 M H_2SO_4 - pH 2. В более кислых средах наблюдается частичная десорбция реагентов.

Природа аниона кислоты (SO_4^{2-} , ClO_4^- , NO_3^-) практически не влияет на сорбцию палладия модифицированными сорбентами. Мы показали, что лишь конкурирующая реакция палладия с хлорид-ионами ($1g \frac{C_{Pd}}{C_{Cl}} = 12,3$) препятствует взаимодействию палладия с модификаторами при соотношении $C_{Cl} : C_{Pd} > 10^3$.

Сорбция палладия модифицированным анионообменником снижается в присутствии органических растворителей тем сильнее, чем выше сродство молекул органических растворителей к палладию: ДМСО > ДМФА > диоксан > ацетон > спирты.

Проведенные исследования позволили выбрать условия для сорбционного концентрирования меди, никеля и палладия модифицированными сорбентами (табл. 3).

Таблица 3

Оптимальные условия сорбционного концентрирования элементов

Элемент:	Кислотность:	Ионообменник	Прочие условия
Cu	pH 2	АВ-17х8-ТАН-3,68	50-80% ацетона или пропанола
Ni	pH 9	АВ-17х8-ТАН-3,68	80% ацетона
Pb (Ш)	pH 3-4	АВ-17х8-ТАН-3,68	60 об.% ацетона, $C_{модиф.} > 10^{-5}$ M/г
Pd	I, 0-I,5 M H_2SO_4	АВ-17х8-ТАН-3,68, КУ-2х8-ТААФ	$t \geq 50^\circ C$

3. Изучение кинетики сорбции элементов модифицированными сорбентами

При разработке аналитических методов важным является также учет кинетических особенностей процесса. Кинетика сорбции меди, никеля и палладия модифицированными сорбентами была изучена нами методом ограниченного объема в зависимости от скорости перемешивания фаз, зернения сорбента, концентрации элемента и органического растворителя.

Кинетика сорбции палладия была изучена также в зависимости от концентрации хлорид-ионов и температуры, так как известно,

что хлоридные комплексы палладия в химических реакциях более инертны, чем комплексы таких переходных элементов как медь, никель, железо и др.

Для выявления скорости определяющей стадии нами был применен метод "прерывания", построены и проанализированы кинетические зависимости $Y=f(t)$, $Y=f(t^{1/2})$, $-\ln(1-Y)=f(t)$, $Yt=f(t)$, где

$Y = \frac{Q_t}{Q_\infty}$ - степень достижения равновесия;

Q_t - количество элемента, сорбированного ионообменником за время t ;

Q_∞ - количество элемента, сорбированного ионообменником в состоянии равновесия;

t - время, мин;

$D = 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, D - коэффициент внутренней диффузии;

r - радиус зерна ионообменника.

Анализ кинетических зависимостей указывает, что при образовании в фазе сорбента комплексов состава 1:1 лимитирующей стадией является диффузия ионов в пленке, окружающей зерно ионообменника. Комплексообразование по типу 1:2, связанное с деформацией каркаса ионообменника, требует значительно большего времени и протекает, вероятно, по стерически контролируемому механизму. Скорость сорбции элементов модифицированными сорбентами возрастает в присутствии некоторых органических растворителей (табл. 4).

Таблица 4

Зависимость константы скорости сорбции меди ($k \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$) от зернения сорбента и содержания органического растворителя

Органический растворитель :	Зернение 0,25-0,5 мм :		Зернение 0,1-0,25 мм :	
	40 об.%	80 об.%	40 об.%	80 об.%
Ацетон	4,1 ± 0,1	10,4 ± 0,2	8,7 ± 0,6	17,8 ± 0,6
Диоксан	3,9 ± 0,2	10 ± 1	-	-
Пропанол	3,0 ± 0,2	8,6 ± 0,4	6,7 ± 0,7	15,8 ± 0,6
ДМФА	4,4 ± 0,5	3,0 ± 0,9	-	-
Гексаметапол	1,7 ± 0,3	6 ± 1	-	-
Метанол	3,2 ± 0,1	2,8 ± 0,3	-	5,6 ± 0,3
ДМСО	1,12 ± 0,03	-	2,0 ± 0,1	-
Вода	2,4 ± 0,2		7,7 ± 0,8	

При уменьшении набухания ионообменника в водно-органических средах происходит солижение ионогенных групп модификатора и сокращается путь диффузии иона в пленке, окружающей зерно модифицированного сорбента, к ионогенной группе.

Скорость сорбции палладия модифицированными сорбентами снижается в присутствии хлорид-ионов, что связано, вероятно, с некоторой инертностью хлоридных комплексов палладия. При повышении температуры наблюдается лабилизация хлоридных комплексов, и скорость определяющей стадией становится диффузия в пленке.

4. Применение модифицированных ионообменников

Одним из новых комбинированных методов анализа является сорбционно-фотометрический, основанный на концентрировании определяемого элемента путем сорбции его модифицированным сорбентом с последующим фотометрированием полученного концентрата. Проведенные исследования позволили выработать систематический подход к разработке сорбционно-фотометрического метода определения элементов, который включает: рассмотрение условий получения и устойчивости модифицированных сорбентов, выяснение оптимальных условий образования комплекса в фазе сорбента, выяснение кинетических закономерностей сорбции, изучение спектральных характеристик реагентов и комплексов в фазе сорбента, определение содержания элементов в фазе ионообменника с помощью градуировочных графиков.

Нами были разработаны сорбционно-фотометрические методы определения меди, никеля и палладия. Из-за низкой устойчивости комплексов железа (III) с ТАН-3,6э разработка сорбционно-фотометрического метода определения железа невозможна.

При выполнении определений использовали ионообменники с низкими концентрациями реагентов ($2 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-7}$ М реагента на 1 г сорбента) и размеры зерен 0,1–0,25 мм. Сорбцию элементов проводили статически в течение 10 минут в оптимальных условиях (табл.3), затем фотометрировали полученный концентрат.

При фотометрировании полученных концентратов источником систематическх ошибок может быть воспроизводимость в степени упаковки ионообменника в кюветках. Поэтому дополнительно была изучена воспроизводимость измерения оптической плотности фазы ионообменника. Измерения оптической плотности модифицированных сорбентов, не содержащих или содержащих определяемый

элемент, проводили относительно стандартного ионообменника того же зернения на спектрофотометре СФ-4 в кювете с $l = 0,1$ см.

В общем случае поглощение фазы ионообменника, содержащего окрашенное соединение, может быть представлено уравнением:

$$A = A_K + A_P + A_{P-ра} + \delta, \quad (I)$$

где A_K - поглощение комплексного соединения;

A_P - поглощение органического реагента-модификатора;

$A_{P-ра}$ - поглощение внешнего раствора;

δ - поправка, учитывающая неодинаковость набивки ионообменника в кювете с образцом и кювете сравнения.

Как правило, величина $A_{P-ра}$ незначительна и ее можно пренебречь. Значения A , A_K и A_P зависят от степени упаковки ионообменника в кювете. Для воспроизводимости измерений необходима воспроизводимость упаковки, то есть близость δ к нулю.

Одинаковую степень упаковки ионообменника в кюветах с образцом и сравнения проверяли измерением оптической плотности образца при нескольких длинах волн, соответствующих выбранному максимуму поглощения реагентов или комплексов и 750, 800 и 850 нм. Поглощение в области длин волн 750-850 нм обусловлено только различием в степени упаковки ионообменника в кюветах и соответствует величине δ в формуле (I). Близость δ к нулю свидетельствует об одинаковой степени упаковки ионообменника в кюветах; при неодинаковой степени упаковки поглощение в области длин волн 750-850 нм постоянно.

Величина и воспроизводимость сигнала, обусловленного поглощением реагента и комплекса для катионообменника, модифицированного ТААФ, приведены в табл. 5. Аналогичные результаты получены и для модифицированного анионообменника.

Разработанные методы позволяют достаточно быстро и просто определять медь, никель и палладий. Пределы обнаружения меди, никеля и палладия сорбционно-фотометрическим методом составляют $1 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$, $8 \cdot 10^{-4}$ (АВ-17х8) и $4 \cdot 10^{-4}$ (КУ-2х8) мкг/мл соответственно, что в 20-50 раз ниже пределов обнаружения этих элементов соответствующими спектрофотометрическими методами.

Методы достаточно селективны. В таблице 6 приведены данные по изучению селективности сорбционно-фотометрического определения исследованных элементов.

К преимуществам методов следует отнести возможность регенерации сорбентов и их повторного использования.

Таблица 5

• Воспроизводимость измерения оптической плотности фаз сорбента

Фотометрируемый образец					
	λ	n	λ	n	S_r
КУ-2-ТААФ ($5 \cdot 10^{-7}$ М/г)	0,687	20	500	$24,8 \cdot 10^{-3}$	0,036
	0,500	20	580	$30,7 \cdot 10^{-3}$	0,061
КУ-2-ТААФ ($5 \cdot 10^{-7}$ М/г) 1,7 мкг Pd	0,073	36	625	$13,9 \cdot 10^{-3}$	0,190
КУ-2-ТААФ ($5 \cdot 10^{-7}$ М/г) 4,1 мкг Pd	0,122	36	-	$13,6 \cdot 10^{-3}$	0,111
КУ-2-ТААФ ($5 \cdot 10^{-7}$ М/г) 7,4 мкг Pd	0,226	36	-	$10,4 \cdot 10^{-3}$	0,046
КУ-2-ТААФ ($5 \cdot 10^{-7}$ М/г) 9,1 мкг Pd	0,270	36	-	$18,3 \cdot 10^{-3}$	0,068

Таблица 6

Избытки посторонних ионов, не мешающие определению меди, никеля и палладия сорбционно-фотометрическим методом (относительная ошибка определения $\leq 10\%$)

Мешающий элемент	Определяемый элемент			
	Cu	Ni	Pd	
			AB-17	KY-2
Cu		10	$\leq 10^4$	$\leq 2 \cdot 10^4$
Ni	10	-	$\leq 10^4$	$\leq 2 \cdot 10^4$
Co (II)	$\leq 10^2$	≤ 10	$\leq 10^4$	$\leq 2 \cdot 10^4$
Fe (III)	10	$\leq 10^{2*}$	$\leq 10^4$	$\leq 2 \cdot 10^4$
Zn	$\leq 10^2$	$\leq 10^2$	$\leq 10^4$	$\leq 2 \cdot 10^4$
Mn (II)	10	$\leq 10^2$		
Cr (III)	$\leq 10^2$	$\leq 10^2$	10^4	$\leq 2 \cdot 10^4$
Pb (II)	$\leq 10^2$			
Cd	10^2			
Pt (IV)			≤ 1	≤ 50
Rh (III)			≤ 1	≤ 50
Ru (IV)			≤ 1	≤ 50
Os (IV)			≤ 1	≤ 50
Ir (III)			≤ 1	≤ 50
Cl			10^3	10^3

Примечание: знак \leq означает, что большие количества посторонних ионов не изучали, * - в присутствии гидразина.

Таблица 7

Определение палладия, меди и никеля в объектах

Объект	Элемент	Найдено элемента, %	Метод определения
Апатитная мука	Os	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	сорбционно-фото-
		(n=8, P=0,95)	метрический
		$(2,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	атомная абсорбция -
		(n=5, P=0,95)	ацетилен-воздух
Сурьма (мет.) (%)	Ni	$(6 \pm 3) \cdot 10^{-3}$	сорбционно- фото-
	Pb -0,224, Fe -0,021;	(n=4, P=0,95)	метрический
	Co -0,01, Ni -0,007;	$7 \cdot 10^{-3}$	паспортные данные
	Cu -0,014, As -0,012;		
Zn -0,0006, Mn -0,001;			
Медный шлам	Pd	$(2,9 \pm 0,3)$	сорбционно-фото-
		(n=21, P=0,95)	метрический
		$(3,3 \pm 0,1)$	гравиметрический
		(n=5, P=0,95)	
Коки выщелачивания остатков карбонильного синтеза:			
	D-1287 (%: Ni -15,	$(1,16 \pm 0,04)$	сорбционно-фото-
	Cu -6,5, Co -14, Fe -19,	(n=16, P=0,95)	метрический
	Pt -0,15, Rh -0,08,	1,14	метод добавок
Ir -0,016, Au -0,034,	1,13	химико-спектральный	
Pd -1,13)	1,17	спектрофотометрич.	
		с палладином	
D-1293 (%: Ni - 33,		$(0,38 \pm 0,01)$	сорбционно-фото-
	Cu -50, Co -7, Fe -6,	(n=16, P=0,95)	метрический
	Pt -0,12, Rh -0,044,	0,36	метод добавок
	Ir -0,009, Ru -0,014,	0,35	химико-спектральн.
Pd -0,35)	0,37	спектрофотометрич.	
		с палладином	

Разработанные методы могут быть рекомендованы для определения меди, никеля и палладия в промышленных объектах (табл.7).

Сорбционно-фотометрический метод определения палладия был использован в институте ГИРЕДМЕТ для определения палладия в кеках выщелачивания остатков карбонильного синтеза.

ВЫВОДЫ

1. Изучена сорбция ТАН-3,6э и ТААФ ионообменниками КУ-2х8 и АВ-17х8 из водных и водно-органических растворов в зависимости от кислотности среды, природы и содержания органических растворителей. Показано, что

- сорбционное поведение реагентов соответствует их ионному состоянию в растворах;
- сорбция реагентов происходит преимущественно по ионообменному механизму;
- существует корреляция между сорбцией реагентов и диэлектрической проницаемостью водно-органических растворов.

Найдены оптимальные условия для получения и использования модифицированных сорбентов.

2. Исследована возможность концентрирования меди и никеля перед их сорбционно-фотометрическим определением за счет сорбции образованных в растворе комплексов этих элементов с ТАН-3,6э. Показаны недостатки такого метода концентрирования.

3. Изучена сорбция меди, никеля, железа (III) и палладия модифицированными ионообменниками. Показано, что

- сорбция элементов модифицированными ионообменниками происходит в соответствии с комплексообразованием элементов с реагентами-модификаторами;
- органические растворители влияют на сорбцию элементов, изменяя как свойства растворов, так и набухание ионообменников;
- сорбция элементов повышается с уменьшением набухания ионообменника.

Выбраны условия, оптимальные для избирательного поглощения элементов модифицированными сорбентами перед их сорбционно-фотометрическим определением.

4. Изучена кинетика сорбции меди, никеля и палладия модифицированными сорбентами в зависимости от концентрации элемента, зернения сорбента, природы и концентрации органического растворителя, температуры (для палладия). Установлено, что

- скорость сорбции элементов модифицированными сорбентами определяется внешней диффузией при образовании в фазе сорбента комплекса состава 1:1 и химической реакцией при комплексообразовании по типу 1:2;

- для сорбционно-фотометрического метода определения предпочтительнее отдавать системам, в которых определяемый элемент образует с реагентом-модификатором комплекс состава 1:1.

5. Проведено изучение спектральных характеристик реагентов и комплексов в фазе сорбента. Показано, что

- состав комплексов в растворе и в фазе сорбента идентичен;

- сорбированные реагенты являются более сильными катионокислотами и более сильными кислотами, чем реагенты в растворе;

- константы устойчивости комплексов в фазе сорбента ниже, чем соответствующие константы в растворе.

6. Разработаны сорбционно-фотометрические методы определения меди, никеля и палладия, сочетающие избирательное концентрирование элементов модифицированными ионообменниками с последующим фотометрированием полученного концентрата. Методы применены к анализу некоторых промышленных объектов.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Брыкина Г.Д., Марчак Т.В., Белявская Т.А. Сорбция ионов меди и никеля анионообменником АВ-17х8, модифицированным динатриевой солью 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты. - Ж. физич. химии, 1980, т. 54, № 8, с. 2094-2097.
2. Брыкина Г.Д., Марчак Т.В., Крысина Л.С., Белявская Т.А. Сорбционно-фотометрическое определение меди с использованием анионообменника АВ-17х8, модифицированного 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой. - Ж. аналит. химии, 1980, т. 35, № 12, с. 2294-2299.
3. Марчак Т.В., Брыкина Г.Д., Белявская Т.А. Сорбционно-фотометрическое определение микроколичеств никеля. - Ж. аналит. химии, 1981, т. 36, № 3, с. 513-517.
4. Марчак Т.В., Брыкина Г.Д., Крысина Л.С., Белявская Т.А. Концентрирование и сорбционно-фотометрическое определение палладия (II). - Ж. аналит. химии, 1981, т. 36, № 12, с. 2361-2367.

5. Брыкина Г.Д., Марчак Т.В., Белявская Т.А. Применение двуна-
триевой соли I-(2-тиазолилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты
(ТАН-3,6в) для разделения ионов металлов на ионитах. - В
об.: Всесоюзная конференция по ионному обмену: Тезисы док-
ладов, М., 1979, с. 248.
6. Белявская Т.А., Марчак Т.В., Брыкина Г.Д. Применение модифи-
цированных сорбентов для концентрирования и определения пал-
ладия. - В об.: Применение ионообменных материалов: Тезисы
докладов У Всесоюзной конференции по применению ионообмен-
ных материалов в промышленности и аналитической химии, Воро-
неж, ВГУ, 1981, с. 83-84.

Л - 102983

Объем 1/4 л.

Заказ 932

Тираж 150

Типография Московской с.-х. академии им. К. А. Тимирязева
127550, Москва И-550, Тимирязевская ул., 44