

УДК 543.064:546.87

РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ЦИНКУ З ТІОЦІАНАТ-ІОНАМИ ТА ПОЛІМЕТИНОВИМИ БАРВНИКАМИ. ХІМІКО-АНАЛІТИЧНИЙ АСПЕКТ

¹Воронич О.Г., ¹Базель Я.Р., ¹Кеніз Р.О., ²Кормош Ж.О.

¹ Ужгородський національний університет, м.Ужгород,

² Волинський державний університет ім. Лесі Українки, м.Луцьк

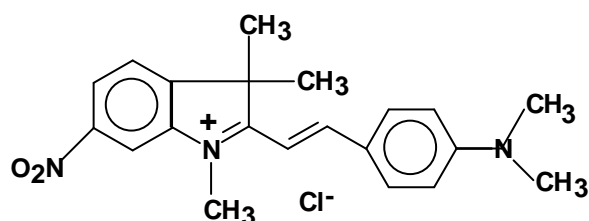
В літературі описані екстракційно-фотометричні методи визначення цинку з використанням метиленового голубого, вікторія голубого Б, брильянтового зеленого, малахітового зеленого [1-4]. Відомі також методи безекстракційного фотометричного визначення цинку з антипіриновими барвниками, основані на стабілізації утворених йонних асоціатів (ЙА) желатиною [5]. Загальним недоліком цих реагентів є невисока вибірковість по відношенню до супутніх цинку елементів.

Метою даної роботи є розробка нової високочутливої та селективної методики фотометричного визначення цинку, яка б виключала проведення складних багатостадійних операцій розділення компонентів. Як реагенти нами вивчені поліметинові барвники похідні 1,3,3-триметил-3Н-індолю, які переважають найбільш поширені в аналітичній практиці трифенілметанові та родамінові барвники за багатьма хіміко-аналітичними та метрологічними властивостями [6-9].

Кращі результати отримані у випадку використання несиметричних барвників - стирилів. Для індокарбоціанінів, що характеризуються більш симетричною структурою, чутливість і контрастність реакцій у водній фазі виявилась незначною.

У даній роботі приведено результати дослідження кольорової твердофазної реакції цинку з тіоціанат-іонами та основним барвником 2- [4' -N, N' диметил-аміностирил]

6-нітро-1,3,3-триметил-3Н-індолю хлоридом (6НІС):



Вихідний 10^{-2} М розчин цинку готували розчиненням точної наважки металічного цинку "ЦО" в H_2SO_4 (1:2). Розчини з меншою концентрацією цинку готували відповідним розведенням вихідного в день експерименту. Концентрацію тіоціанат-іонів у розчині створювали введенням KSCN . Водні розчини барвника готували за точною наважкою його хлоридної солі, двічі перекристалізованої з метанолу. Методики синтезу, спектрофотометричні та протолітичні властивості барвника описані в [7,8]. Для стабілізації утворених йонних асоціатів (ЙА) використовували водні розчини поверхнево-активних речовин (ПАР) різних класів. Кислотність середовища створювали введенням ацетатно-аміачного буферного розчину або сульфатної кислоти.

У пробірки вносили 0,2 мл 10^{-3} М розчину цинку, 0,1-1,0 мл 9 М розчину тіоціанату калію, 0,1-1,5 мл 10^{-3} М розчину барвника 6НІС, певний об'єм 0,1% розчину ПАР. Вміст пробірок струшували і через 5-10 хвилин вимірювали оптичну густину на

фотоколориметрі КФК-2 або спектрофотометрі СФ-46. Паралельно проводили контрольний дослід (без цинку). Значення рН розчинів контролювали за допомогою потенціометра рН-121 зі скляним електродом.

Попередні дослідження показали, що цинк утворює в присутності тіоціанат-іонів та барвника малорозчинні у воді сполуки типу йонних асоціатів. Реакція супроводжується утворення дрібнокристалічної суспензії, що стабілізується поверхнево-активними речовинами.

Одним з основних факторів, які визначають рівновагу утворення забарвленого комплексу є концентрація водневих іонів. В залежності від кислотності водної фази змінюється реакційна здатність і форма як барвника, так і комплексного аніону. На рис. 1 для прикладу, наведено залежність оптичної густини йонних асоціатів цинку від кислотності середовища. Максимальний вихід комплексу спостерігається в кислому середовищі в межах 0,02-0,12 М H_2SO_4 . При вищій кислотності оптична густина зменшується внаслідок протонування барвника і отримання нереакційноздатної двозарядної протонованої форми [7].

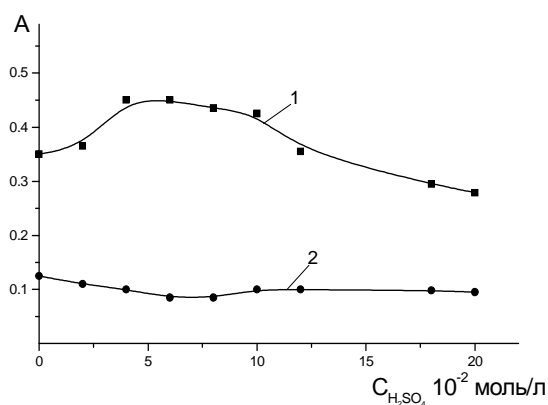


Рис.1. Залежність оптичної густини комплексу цинку від кислотності середовища.

$C_{Zn}=4 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{scn-}=0,2$ М, $C_R=1 \cdot 10^{-4}$ М
1-комплекс, 2 - контрольний

Вплив концентрації барвника та тіоціанат-іонів вивчали при оптимальній кислотності середовища. Із збільшенням концентрації барвника оптична густина розчину ЙА росте і досягає максимуму при вмісті $(1-2) \cdot 10^{-4}$ моль/л бНІС. При малій концентрації тіоціанат-іонів ($<0,1$ М) вихід комплексу незначний. Із збільшенням концентрації тіоціанату оптична густина росте і досягає максимуму при вмісті 0,16-0,25 моль/л. Зміна концентрації тіоціанат-іонів та барвника у вказаних межах практично не впливає на оптичну густина контрольного дослід (без цинку).

В літературі описано використання желатини чи крохмалю для стабілізації ЙА, утворених при взаємодії деяких комплексних аніонів з антипіриновими барвниками [5,10]. Показано також, що для систем за участю основних барвників ефективним може бути використання неіоногенних ПАР в інтервалі концентрацій, близькій до критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) для даного ПАР [6].

Нами досліджено вплив ПАР різної природи на спектрофотометричні характеристики ЙА, утворених тіоціанатними комплексами цинку з бНІС.

Введення в систему желатини, ОП-7, ОП-10 і деяких інших неіоногенних ПАР призводить до значного збільшення оптичної густини комплексів і появи у спектрах світлопоглинання чітко виражених максимумів.

Для ефективною стабілізації ЙА цинку необхідно створити певну концентрацію ПАР, яка визначається його індивідуальними властивостями.

За стабілізуючими властивостями ПАР можна розмістити в ряд: "словасол" > ОП-10 > "ревопал" > ОП-7 > желатина > крохмаль > поліетиленгліколь. Кращими властивостями володіють розчини ЙА цинку, стабілізовані ОП-10. Невеликі зміни значення λ_{max} при використанні різних стабілізаторів можна пояснити різним ступенем дисперсності колоїдних систем.

Збільшення концентрації АПАР ("сульфонол", лаурилсульфат) веде до гіпсохромного зсуву максимуму поглинання ЙА. Одночасно збільшується поглинання

розчину порівняння. Збільшення концентрації катіонних ПАР (хлорид та бромід цетилпіридинію) призводить до зменшення оптичної густини ЙА. Для прикладу на рис. 2 наведено залежність світлопоглинання ЙА цинку з 6НІС від концентрації деяких ПАР.

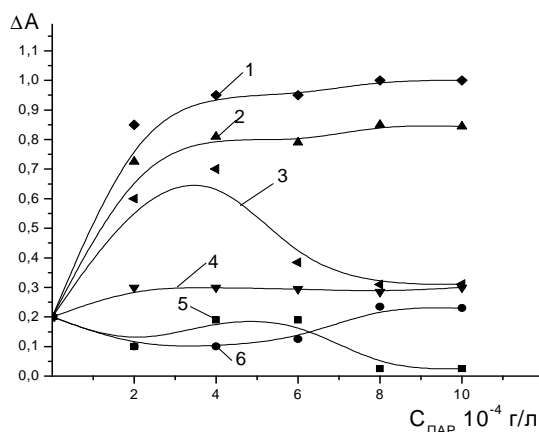


Рис. 2. Вплив концентрації ПАР на оптичну густину ЙА Цинку.

$C_{\text{Zn}}=4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $C_{\text{ссп}}=0,2 \text{ М}$, $C_{\text{R}}=1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$
 ПАР: 1 - "словасол"; 2 - "ревопал",
 3- сульфоексилат, 4- лаурилсульфат;
 5- "ПЕГ 35", 6- "ревотерік АМ 2С"

Отримані результати досліджень дозволяють нам зробити висновок про те, що КПАР і АПАР вступають в конкуруючу взаємодію із складовими ЙА цинку. В першому випадку проходить взаємодія АПАР з барвником. Це веде до витіснення його із ЙА і утворення нової сполуки (ОБ⁺)(АПАР⁻). Збільшення концентрації КПАР сприяє заміщенню ОБ в ЙА на відповідний КПАР, що призводить до зменшення світлопоглинання комплексу. Незмінність оптичної густини контрольного дослідження свідчить про відсутність взаємодії між КПАР і ОБ.

При стабілізації ЙА цинку значний вклад вносить взаємодія не електростатичного характеру. Вплив НПАР, при їх концентраціях, близьких до ККМ, можна пояснити процесом дезагрегації або диспергування забарвлених частинок ЙА. Взаємодія катіонів барвника і аніонних тіоціанатних комплексів цинку призводить до

утворення гідрофобних частинок, які у водних розчинах здатні до агрегації і навіть до осадження. Міцели ПАР в результаті гідрофобних взаємодій солубілізують частинки ЙА, запобігаючи їх агрегації. Тому число частинок – світлопоглинаючих центрів збільшується у порівнянні з системами, де захисних колоїдів немає. Тобто, під впливом міцел НПАР розчини ЙА наближаються до молекулярної ступені дисперсності. На користь цього пояснення свідчить близькість оптичних поглинань міцелярних водних розчинів ЙА і їх істинних розчинів – екстрактів в органічних розчинниках, а також той факт, що максимальне світлопоглинання розчинів ЙА може бути досягнуто при попередньому введенні ПАР.

В оптимальних умовах комплексоутворення знято спектри світлопоглинання ЙА цинку та розраховано їх основні спектрофотометричні характеристики.

Співвідношення компонентів у ЙА, встановлене методом зсуву рівноваги, виявилось рівним $\text{Zn} : \text{SCN} : \text{R} = 1 : 4 : 2$. Загальний склад ЙА можна уявити собі, як $[\text{Zn}(\text{NCS})_4](\text{R})_2$. Реакція цинку з барвником 6НІС є високочутливою: молярний коефіцієнт світлопоглинання досягає значення $(6 - 8) \cdot 10^4$ для систем за участю різних ПАР. Визначенню цинку не заважають великі кількості Ni, Al, Ga, Mn, Cr, Sb, Cd, Fe, 5-10-кратні надлишки Bi, Re, V, In. Суттєвою перевагою даного методу є можливість проводити визначення цинку в присутності великих кількостей хлоридів, бромідів, нітратів, хлоратів, які, зазвичай, заважають при екстракційно-фотометричному визначенні цинку.

Методика фотометричного визначення цинку:

В пробірці відбирають аліквотну частину 0,5-2 мл досліджуваного розчину, що містить 5 - 10 мкг цинку, додають 0,3 мл 1 М розчину H_2SO_4 , 0,5 мл 10^{-3} М розчину 6НІС, 0,4 мл 0,1 % розчину ОП-10, 0,2 мл 9 М розчину KSCN і доводили об'єм до 5 мл. Розчин перемішували і через 5-10 хвилин вимірювали оптичну густину на КФК - 2 при 540 нм в кюветах з $l = 0,3 \text{ см}$ відносно розчину контрольного дослідження (без цинку). Кількість цинку знаходили згідно

калібрувального графіку, отриманого за аналогічних умов. Закон Бера справджується в межах 0,1-2,4 мкг/мл цинку.

Розроблена методика апробована на штучних сумішах, а також при оцінці ефективності використання природних цеолітів для сорбції цинку. Методика ефективна для визначення концентрації розчинів, близьких до області загально санітарних гранично допустимих норм щодо вмісту Zn^{2+} у воді (ГДК = 1 мг/л).

Висновки.

Досліджено умови утворення тіоціанатних комплексів цинку з БНІС. Показано вплив ПАР різної природи на спектрофотометричні характеристики утворених ІА. На основі отриманих результатів досліджень розроблена методика визначення цинку, ефективна для визначення концентрацій розчинів, близьких до області загально санітарних гранично допустимих норм щодо вмісту Zn^{2+} у воді.

Література

1. Живописцев В. П., Селезнева Е. А. Аналитическая химия цинка. М.:Наука. 1975. 200 с.
2. Пилипенко А. И., Киш П.П., Зиморя І.І. Фотометричне визначення цинку з вікторія голубим // Укр.хім.журнал, - 1971. – Т.1, - №37, - С.186.
3. Киш П.П., Зиморя І.І., Золотов Ю.А. Исследование экстракции цинка в виде комплекса

с роданид-ионами и малахитовым зелёным // Журн. аналит. химии. 1973. - Т.28. - №2. -С252.

4. Ackerman G., Kothe J. Kritische Untersuchung zur Verwendung von Malachitgrun und Kristallviolet als Reagenten zur extraction-photometrischen Bestimmung von Zinn //Chem.Anal. - 1972. - V.17, N3. - P.445-458.

5. Живописцев В.П., Селезнева Е.А., Липчина А.П., Брагина З.И. Антипириновые красители как аналитические реагенты. 3. Фотометрическое определение цинка //Журн.аналит.химии. - 1966. - Т.21, N1. - С.28-33.

6. Базель Я.Р. Іонні асоціати ацидокомплексів металів з поліметиновими барвниками у фотометричному аналізі та іонометрії// Автореферат дис...здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук.-Київ: Національний ун-т імені Тараса Шевченка.-1999.- 35 с.

7. Базель Я.Р., Кормош Ж.А., Толмачев А.А. Состояние в водных растворах и химико-аналитические свойства полиметиновых красителей – стирилов и карбоцианинов// Журн. аналит.химии.- 2002.-Т.57,№2.-С.144-150.

8. Базель Я.Р., Кормош Ж.А., Студеняк Я.І. Стан у водних розчинах заміщених індоленінових барвників – стирилів // Укр.хім.журн.- 2002. – т.68, №7.- с. 55-59.

9. Kormosh Z., Bazel Y., Tolmachov A. The state and chemico-analytical properties of certain polymethine dyes in aqueous solutions // Acta chim. slov. – 2002, N49 .- P.795-804.

10. Живописцев В.П., Селезнева Е.А., Брагина З.И., Липчина А.П. Антипириновые красители как аналитические реагенты. Сообщение 5. Фотометрическое определение олова // Журн. аналит.химии. - 1971. - Т.26, N4. - С.761-765.

REACTIONS COMPLEXATION OF ZINC WITH THIOCYANATE - IONS AND POLYMETHYNE DYES CHEMICAL-ANALYTICAL ASPECT

Voronych O.G., Bazel Y.R., Kenyz R.O., Kormosh Zh.O.

The effect of different factors on the complexation of zinc with thiocyanate ions and polymethyne dyes in the presence of surfactants has been studied. Optimal conditions for the complexes formation have been studied. A highly sensitive and selective method of determination of zinc has been worked out.