

УДК 543.432 : 541.183.123

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ В ФОТОМЕТРИИ

Ф. И. Лобанов, Г. К. Нуртаева, Н. В. Макаров

Рассмотрено использование ионообменных смол в спектроскопическом методе изучения комплексных соединений. Обсуждены возможности применения ионообменных смол, а также поливинилхлоридных пленок, импрегнированных органическим реагентом, в аналитической практике с использованием фотометрического метода анализа.

Библиография — 82 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1448
II. Изучение комплексных соединений с использованием спектроскопии ионообменных смол	1449
III. Применение фотометрии ионообменных смол в аналитической практике	1453
IV. Методы приготовления проб для анализа	1456
V. Перспективы использования ионообменных смол в фотометрии	1457

I. ВВЕДЕНИЕ

Комплексные программы по контролю за охраной окружающей среды выдвигают новые требования к методам аналитического контроля природных и сточных вод. Это, в первую очередь, чувствительность, воспроизводимость, быстрота, надежность и документальность аналитического определения, создание аналитических методов, которые могут быть автоматизированы с последующей обработкой данных на ЭВМ.

Один из путей решения указанных задач — создание новых и интенсивное развитие известных комбинированных методов анализа, органически сочетающихся методы обогащения и определения. Перспективным направлением в этой области является спектроскопия ионообменных смол, в которой сначала концентрируют элемент в фазе смолы, а затем проводят его прямое определение.

В 1954 г. Фудзимото¹ установил факты окрашивания ионообменных смол вследствие сорбции ими различных ионов; это было использовано для разработки качественного и полуколичественного методов анализа элементов. Первое спектрофотометрическое исследование смол проведено Рианом в 1960 г.² Практические же возможности спектрофотометрии ионообменных смол как метода количественного анализа показаны только в 1976 г.³ в работе японских химиков.

В данном обзоре рассмотрены исследования в области спектроскопии ионообменных смол, относящиеся к координационной и аналитической химии.

Следует отметить, что в данном обзоре не рассматриваются многочисленные исследования по гидратации при использовании спектроскопических характеристик ионообменных смол. Вопросам ИК-спектроскопического изучения взаимодействий на молекулярном уровне при гидратации посвящены многолетние работы Цунделя, обобщенные в его монографии⁴. Проблемы, связанные с природой гидратных комплексов

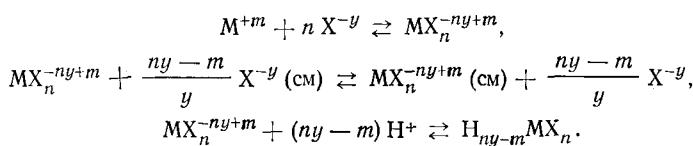
в ионообменниках и с состоянием воды, исследованные методом ЯМР-спектроскопии, рассмотрены Быстровым и сотр.⁵, в связи с чем нет необходимости подробно обсуждать их в данном обзоре.

II. ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОСКОПИИ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

Ионообменные смолы широко используются для изучения процессов комплексообразования (определение состава, устойчивости комплексных соединений)⁶. Трудности, связанные с определением состава комплексных соединений, сорбированных смолами, а также различие между формами соединений в растворе и в фазе смолы вызвали необходимость изучения спектральных характеристик фазы смолы. Риан^{2, 7, 8} исследовал комплексные формы четырех- и шестивалентных актинидов, сорбированных анионообменными смолами. Идентификация соединений нептуния, плутония, урана была проведена путем сравнения спектров поглощения ионообменных смол со спектрами водных и неводных растворов комплексов и спектров соединений, выделенных в кристаллическом состоянии, были использованы также данные по растворимости комплексов.

В случае четырехвалентных актинидов, сорбируемых анионитами из солянокислых и азотнокислых сред, в фазу смолы переходят анионы MX_6^{2-} , где $M=Pu, Np, Th, U$; $X=Cl^-$, NO_3^- . Следует отметить, что эти соединения сорбируются в присутствии как солей лигандов (хлорид натрия, нитрат кальция), так и кислот данных лигандов. В водной же фазе эти соединения существуют только при высоких концентрациях азотной и соляной кислот. Так, например, MCl_6^{2-} (где $M=Np, Pu, U$) существует в 12 M HCl , $Pu(NO_3)_6^{2-}$ — в 13 M HNO_3 , $Np(NO_3)_6^{2-}$ — в 14 M HNO_3 , $U(NO_3)_6^{2-}$ — в 15,7 M HNO_3 .

Предложен механизм образования и сорбции комплексных анионов смолами²:



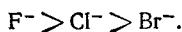
Предложенные реакции образования и сорбции комплексных анионов актинидов удовлетворительно объясняют многие явления, наблюдаемые при сорбции ионообменными смолами анионов металлов, — увеличение сорбции комплексов металлов в присутствии кислоты, максимумы на кривой зависимости коэффициента распределения от концентрации лиганда, возможную сорбцию соединений, образующихся в качестве промежуточных продуктов реакции².

В случае образования комплексов шестивалентных актинидов в фазе смолы зафиксированы соединения $MO_2(NO_3)_4^{2-}$ наряду с $MO_2(NO_3)_3^-$, в то время как в водной фазе тетранитраты актинидов не присутствуют в заметном количестве и даже в концентрированной азотной кислоте образуются только соединения $MO_2(NO_3)_3^-$ ⁷. Соотношение концентраций этих комплексных анионов в фазе смолы, как оказалось, не зависит от состава водной фазы, а определяется типом смолы (общей емкостью ионита, степенью нанесения нитрата на смолу). До этой работы традиционным было мнение, что в фазу смолы переходят непосредственно те ионы, которые присутствуют в растворе. И только спектрофотометрическим методом удалось доказать различие между соединениями в

исследуемых двух фазах. Идентификация тетранитратов актинидов в фазе смолы связана с определением заряда сорбируемых соединений, с синтезом комплексов и сравнительным изучением оптических свойств комплексных соединений, находящихся в фазе смолы и выделенных в твердом виде⁷.

Сорбция ионов уранила изучена не только для нитратных, но и для фторидных, хлоридных, бромидных и сульфатных систем^{9, 10}. Спектроскопическое изучение катионитов и анионитов после сорбции ими соединений уранила позволило всесторонне рассмотреть процессы комплексообразования иона уранила с исследуемыми лигандами, идентифицировать продукты ступенчатого комплексообразования, так как иониты обладают способностью к селективной сорбции соединений в зависимости от типа смолы и природы растворителя.

Из хлоридной и бромидной систем с низкой концентрацией галогенида выделены на катионите ионы UO_2Cl^+ , UO_2Br^+ , имеющие характерные спектры поглощения в области валентных колебаний связи $\text{U}-\text{O}$. Для фторида нетипично образование положительно заряженного комплекса с ионом уранила. Даже в присутствии незначительных количеств F^- равновесие смещается в сторону образования анионных фторидных комплексов. Таким образом, изучение сорбции галогенидных комплексов уранила на катионите дало возможность установить ряд относительной устойчивости анионных комплексов уранила с галогенидами⁹:



По спектру поглощения в видимой и ИК-областях анионитов после сорбции ими комплексных анионов уранила авторы⁹ обнаружили соединения UO_2F_3^- , UO_2Cl_3^- , $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$, $\text{UO}_2\text{Br}_4^{2-}$. Анализ спектральных характеристик позволил им определить координационные числа и симметрию промежуточных соединений. Так, для комплексов $[\text{UO}_2\text{X}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ характерно координационное число 6, симметрия точечной группы D_{3h} . Увеличение числа галогенидных групп (соединения UO_2X_3^- , $\text{UO}_2\text{X}_4^{2-}$) приводит к уменьшению координационного числа до 4 (симметрия точечной группы D_{4h}).

Спектроскопическое изучение смол, сорбирующих соединения уранила в присутствии сульфата¹⁰ подтвердило последовательное комплексообразование иона уранила с сульфатом. Идентифицированы следующие соединения: $\text{UO}_2\text{HSO}_4^+$, $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$. Установлено, что при сорбции катионитом ионов из раствора сульфата уранила в отсутствие избыточного количества SO_4^{2-} в фазу смолы переходят ионы $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Увеличение концентрации серной кислоты в системе приводит к сорбции на катионите иона $\text{UO}_2\text{HSO}_4^+$; в нейтральных сернокислых растворах не зафиксировано образования катиона $\text{UO}_2\text{HSO}_4^+$. Обнаружены соединения $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ (сорбция из растворов, содержащих

ТАБЛИЦА 1

Количественные характеристики соединений уранила, образующихся в сульфатной среде

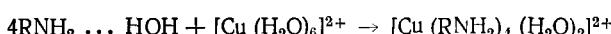
Соединение	Смола	$\nu_3, \text{см}^{-1}$	f	$R\text{UO}_2^{2+}, \text{\AA}$
$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	Дауэкс-50	958	7,625	1,719
$\text{UO}_2\text{HSO}_4^+$	Дауэкс-50	950	7,466	1,722
$\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$	Дауэкс-1	910	6,880	1,738
$\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$	Дауэкс-1	905	6,805	1,740

щих соль сульфата уранила в отсутствие и в присутствии серной кислоты), $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ (сорбция из растворов в присутствии избытка сульфата лития). На основании частот валентных колебаний $\text{U}-\text{O}$ -связи в ИК-спектрах были рассчитаны силовые постоянные f и радиусы UO_2^{2+} , приведенные в табл. 1¹⁰. Как видно из табл. 1, замещение молекул воды на группы SO_4^{2-} увеличивает радиус иона UO_2^{2+} от 1,719 до 1,740 Å, что свидетельствует об изменениях природы связи в соединениях при переходе от гидратированного иона UO_2^{2+} к сульфатному аниону $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$.

Чоппин и сотр.¹¹ на основании результатов исследований спектров поглощения в видимой и ИК-областях комплексов неодима с различными лигандами (SCN^- , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , OCN^- , CH_3COO^- , ЭДТА) пришли к выводу, что спектры ионобменных смол после сорбции ими анионных комплексов неодима практически совпадают со спектрами концентрированных водных растворов.

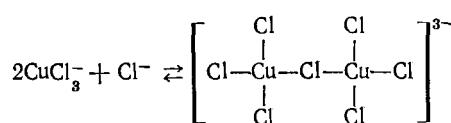
Большое внимание при спектроскопических исследованиях комплексных соединений, сорбируемых ионитами, было уделено ионам переходных металлов, таким как кобальт, никель, медь, железо¹²⁻³¹. Это важно не только для изучения самих процессов комплексообразования, но и для выявления возможностей применения ионобменных смол в качестве анализируемых проб для спектроскопических методов, так как комплексные соединения ионов переходных металлов в водных и неводных средах достаточно хорошо изучены. Сравнение результатов, полученных для ионобменных смол с сорбированными ими катионами меди $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$ и анионами $[\text{CuCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, позволило авторам работ^{12, 13} сделать вывод о том, что ионобменные смолы являются подходящими матрицами для проб при измерении спектров поглощения и ЭПР-спектров.

В работе¹⁴ исследована сорбция катионов меди $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ слабоосновным анионитом, содержащим первичные, вторичные и третичные аминогруппы, которая объяснена комплексообразованием Cu (II) с анионитом. Анализ ЭПР-спектров подтверждает это. Авторами¹⁴ предложена схема взаимодействия катионов меди с анионитом (на примере первичных групп):



Эти результаты полностью согласуются с полученными ранее в¹⁵ данными о строении комплекса меди, сорбированного слабоосновным анионитом и исследованного методом ЭПР.

Японские химики¹⁶ указывают на образование анионных комплексов меди, сорбирующихся анионитами, и на возможность спектрофотометрического исследования таких смол. Авторы изучили причины изменения спектра поглощения ионита (расширение области максимального светопоглощения до интервала в 100 нм, $\lambda=400-500$ нм) по мере увеличения концентрации иона меди в системе. И если Хайтнер-Бирджин и Кохен¹² объясняют это явление изменением строения сорбирующегося аниона (переход от CuCl_4^{2-} к CuCl_3^-), то авторы¹⁶ предполагают возможность димеризации анионов меди в смоле при контакте ее с раствором хлорида меди более высокой концентрации:

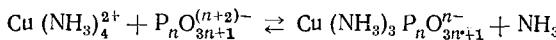


Чтобы подтвердить факт образования $\text{Cu}_2\text{Cl}_7^{3-}$ авторы¹⁶ обращаются к разработанному ими методу¹⁷⁻¹⁹, дающему возможность определять состав комплекса, сорбируемого смолой, по коэффициенту распределения. Значение \bar{n}_R (среднее число лигандов в комплексе металла в фазе смолы) определяется из зависимости $\{\lg D + (\bar{n} - m/l) \lg [L]\}$ от $\lg [L]_R$, где D — коэффициент распределения металла M , \bar{n} — среднее число лигандов в комплексе, l — заряд аниона лиганда, индекс R относится к фазе смолы. Основное уравнение для определения \bar{n}_R может быть записано следующим образом:

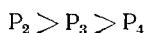
$$\frac{d \{\lg D + (\bar{n} - m/l) \lg [L]\}}{d \lg [L]_R} = \bar{n}_R - \frac{m}{l}.$$

Правильность определения числа лигандов в комплексе была проверена для более изученных систем железо(III) — хлорид, кобальт(II) — хлорид. Результаты расчетов показали, что в фазе анионообменной смолы присутствует ион CuCl_3^{3-} , при повышении же концентрации ионов меди в растворе хлористоводородной кислоты образуется ион $\text{Cu}_2\text{Cl}_7^{3-}$.

В работе²⁰ Ваки и сотр. использовали этот же метод для расчета констант устойчивости полифосфатных комплексов меди, образующихся в аммиачной среде ($\text{pH} > 10,5$) по уравнению:



По своей устойчивости комплексы меди с полифосфатами могут быть расположены в следующий ряд:



Спектры комплексов в фазе смолы отличаются друг от друга, что отражает различия в их строении.

В исследовании Рутнера²¹ приведены результаты анализа спектров отражения анионообменных смол с сорбированными ими комплексами $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$ из хлоридных растворов. Спектры отражения комплексов кобальта имеют минимумы при 695, 665 и 635 nm , которые соответствуют полосам поглощения комплекса CoCl_4^{2-} , образующегося в водной фазе в 7,25 M HCl . Спектр комплекса $\text{Fe}(\text{III})$ имеет один пик при 362 nm , соответствующий максимуму поглощения комплексного аниона FeCl_4^{2-} в водном растворе.

Галогенидные комплексы кобальта и никеля исследованы в работе²², автор которой также приходит к выводу о сорбции на анионите соединений MX_4^{2-} (где $\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$, $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$). Автором²² изучены спектры отражения галогенидных комплексов кобальта и никеля в фазе смолы и рассмотрена возможность использования ионообменных смол в качестве твердого растворителя для измерения магнитных моментов изучаемых комплексных соединений.

В работе²³, также посвященной изучению хлоридных комплексов кобальта на ионообменниках, эксперименты проводили при постоянной концентрации металла в смоле, обрабатываемой после сорбции металла газообразными смесями $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ с переменным соотношением компонентов. Установлен факт перехода конфигурации комплекса от октаэдрической к тетраэдрической по мере увеличения концентрации Cl^- . Обнаружение иона CoCl_4^{2-} на анионите по спектрофотометрическим данным подтверждает выводы более ранних работ^{21, 22}.

Большой интерес представляет координационная конфигурация катиона элемента, находящегося в фазе смолы²⁴⁻²⁶. Так, для Co , Ni и Cu

показано, что в случае сульфокислотного катионита в фазе влажной смолы находится гидратированный ион элемента. ИК-спектроскопические данные показывают, что при высушивании смолы (повышение температуры до 100°С) наблюдаются уменьшение содержания гидратных комплексов металлов и появление полос в спектре, характеризующих взаимодействие ионов металлов с сульфогруппами смолы. В отличие от сульфокислотного катионита, в карбоксильной катионобменной смоле ионы металла взаимодействуют с карбоксилом во влажной смоле²⁵. Это подтверждает существовавшее ранее мнение о большей комплексообразующей способности малоната по сравнению с водой (малоновая кислота является мономером исследуемого карбоксильного катионита).

В работах Хайтнер-Вирджина и Бен-Цви²⁴⁻³¹ описаны системы $\text{Co}(\text{II})-\text{X}^-$, где $\text{X}^- = \text{Cl}^-$, NO_3^- , SCN^- , и обсуждены процессы ступенчатого комплексообразования; идентифицированы соединения $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}^+$, $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{X}_3^-$, CoX_4^{2-} . В случае системы кобальт — хлорид исследования проводили в водных и неводных средах (в качестве растворителей были выбраны ацетон и этанол, участвующие в образовании сольватной оболочки аналогично тому, как H_2O участвует в образовании гидратной оболочки в водных растворах комплекса кобальта).

III. ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОМЕТРИИ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ

Изменение оптических свойств ионитов в процессе сорбции и ми ионов было использовано еще в 50-х годах японскими исследователями Фудзимото, Какихана, Като и Мурасе³²⁻³⁴. Изменение окраски в ходе реакции указывает на присутствие в системе тех или иных ионов и успешно используется в качественном капельном анализе. Кроме того, глубина окраски, определяемая визуально по шкале сравнения окраски стандартных образцов, служит основой полукачественного метода определения тех или иных ионов. Поэтому работы по капельному анализу на смолах можно считать первыми в области фотометрии ионообменных смол, используемой в аналитической химии. В табл. 2 приведены качественные капельные реакции на ряд элементов, приводящие к образованию окрашенных комплексных соединений, хелатных комплексов, красителей.

Образование окраски может быть связано также с получением осадка на границе раздела фаз⁶⁶⁻⁶⁸, с катализитическими процессами⁶⁹. Фудзимото предложил метод введения в систему органического растворителя, не смешивающегося с водой, после проведения реакции комплексообразования и сорбции⁷⁰. В этом случае изменение окраски можно наблюдать и без отделения раствора.

Возможны две принципиально различающиеся методики проведения капельной реакции на смолах⁷¹: 1) образование окрашенного соединения и извлечение его в фазу смолы; 2) предварительное импрегнирование смолы реагентом и проведение реакции между определяемым ионом и реагентом, находящимся в фазе смолы. Более подробные сведения о методиках реакций, о преимуществах качественного капельного анализа на смолах можно найти в обзоре Фудзимото⁷² и в монографиях^{73, 74}.

В 1976 году японскими химиками³ предложен новый чувствительный фотометрический метод определения ряда элементов в природных водах, основанный на прямом измерении светопоглощения фазы ионообменной смолы после сорбции ею ионов. В основе определений лежат цветные реакции $\text{Cr}(\text{VI})$ с дифенилкарбазидом, $\text{Fe}(\text{II})$ с 1,10-фенантролином, $\text{Cu}(\text{II})$ с цинконом, $\text{Cd}(\text{II})$ с роданидом. Авторы³ использовали

ТАБЛИЦА 2

Капельные реакции на смолах

Определяемый элемент	Используемый реагент	Характеристика смолы *	Предел обнаружения, γ	Пределенное разбавление	Ссылки
Al(III)	ализарин	III	0,08	—	32
B	настойка куркумы	II	0,06	1:5·10 ⁶	33
Bi(III)	тиючевина	V	0,1	1:4·10 ⁵	34
Bi(III)	пирокатехиновый фиолетовый	IV	0,03	1:13·10 ⁵	35
Br ⁻ (Br ₂)	реагент Шиффа	VII	1,2	1:10 ⁴	36
Co(II)	NH ₄ SCN	II	0,16	1:13·10 ⁴	1
Co(II)	нитрозо-R-соль	I	0,003	1:14·10 ⁶	37
Cr(III), Cr(IV)	H ₂ O ₂	I, II	0,3	1:10 ⁵	38
Cu(II)	<i>n</i> -фенилендиамин и NH ₄ SCN	I	0,02	1:2·10 ⁶	39
Cu(I), Cu(II)	динатриевая соль батокупроиндисульфоновой кислоты	IV	0,001	1:3·10 ⁷	40
Cu(II)	кальцон	IV	0,003	1:10 ⁷	40
Cu(II)	окраска иона меди, pH 5,0	VIII	0,1	1:4·10 ⁵	41,42
Fe(III)	тайрон	I	0,008	1:5·10 ⁶	43
Fe(III)	сульфосалициловая кислота	I	0,004	1:10 ⁶	43
Fe(III)	хромотроповая кислота	I	0,02	1:2·10 ⁶	43
Fe(II), Fe(III)	α , α' -дипиридин	IV	0,0025	1:16·10 ⁶	44
Fe(III)	ферроин	I	0,004	1:12,5·10 ⁶	45
Ga(III)	ализарин S	I	0,03	1:10 ⁶	46
Ge(IV)	гематоксилин	III	0,003	1:2·10 ⁷	47—49
Hg(II)	дифенилкарбазон	I	0,1	1:10 ⁴	50
In(III)	ализарин S	II	0,03	1:13·10 ⁵	51
Mg(II)	к-илидил синий	I	0,007	1:15·10 ⁵	52
Mo(VI)	NH ₄ SCN и SnCl ₂	I	0,024	1:16·10 ⁵	53
Mo(VI)	гидразинидгидрохлорид и метиленовый синий	IV	0,001	1:6·10 ⁷	54
Ni(II)	диметилглиоксим и Br ₂	I	0,011	1:38·10 ⁵	55
Ni(II)	рубеановая кислота	IV	0,021	1:19·10 ⁶	56
NO ₂ ⁻	<i>m</i> -фенилендиамин	IV	0,015	1:29·10 ⁵	57
NO ₃ ⁻	<i>m</i> -фенилендиамин и Zn	IV	0,08	1:5·10 ⁵	57
S ²⁻	<i>n</i> -аминдиметиланилин	VII	0,05	1:8·10 ⁵	58
Th(IV)	ализарин S	III	0,03	1:10 ⁶	59
Ti(IV)	H ₂ O ₂	IV	0,25	1:16·10 ⁴	60
Ti(IV)	тайрон	I	0,026	1:11·10 ⁵	61
Tl(I)	I ⁻	III	0,01	1:13·10 ⁵	62
V(V)	8-оксихинолин	VIII	0,025	1:16·10 ⁶	63
V(V)	H ₃ PO ₄ и Na ₂ WO ₄	I	0,2	1:2·10 ⁵	63
V(V) Fe(III)	α , α' -дипиридин	IV	0,1	1:4·10 ⁵	63
V(V)	дифениламин	IV	0,04	1:10 ⁶	53
Zr(IV)	ализарин S	I	0,03	1:13·10 ⁵	64
Zr(IV)	пирокатехиновый фиолетовый	IV	0,01	1:4·10 ⁶	65

* Обозначения: I — сильноосновный анионит; 1% ДВБ; II — сильноосновный анионит; 8% ДВБ; III — сильноосновный анионит, импрегнированный реагентом; 1% ДВБ; IV — сульфокислотный катионит; 1% ДВБ; V — сульфокислотный катионит; 2,5% ДВБ; VI — сульфокислотный катионит; 8% ДВБ; VII — сульфокислотный катионит, импрегнированный реагентом; 8% ДВБ; VIII — карбоксильный катионит; 1% ДВБ.

реакции, часто встречающиеся в аналитической практике, применив уже известный в неорганическом анализе метод измерения светопоглощения ионообменных смол. Чувствительность этого метода выше спектрофотометрического (измерение оптической плотности растворов) более чем в 10 раз. В табл. 3 приведены сравнительные данные по чувствительности фотометрического анализа ионообменных смол и водных растворов³. Ошибка определения по данному методу не превышает 5—10%.

Определение Cr(VI) при помощи реакции с дифенилкарбазидом методом фотометрии ионообменных смол усовершенствовано в⁷⁵; разработанные авторами оптимальные условия анализа позволяют определять в природных водах до 1 мг/л Cr.

Предложенный Фудзимото⁷¹ метод импрегнирования ионообменных смол реагентом заключается в том, что подвижные противоионы макромолекулярной полимерной сетки, содержащей химически связанные с

ТАБЛИЦА 3

Сравнение чувствительности фотометрического анализа ионообменных смол (c_1) и растворов (c_2); взяты концентрации металлов, дающие конечное значение оптической плотности $A = 0,50$

Определяемый элемент	$10^6 c_1, M$	$10^5 c_2, M$
Cr(VI) *	0,6	1,8
Cr(VI) **	0,6	1,8
Fe(II)	2,9	3,9
Cu(II)	2,5	2,2
Co(II)	9,4	3,0

* В 0,05 N H_2SO_4 .

** В 0,05 N H_2SO_4 + 0,6 M NaCl

ней ионы, замещаются на ионы органического реагента. Последующий контакт смолы с ионами определяемого элемента приводит к переходу ионов металла в фазу смолы с образованием соответствующих окрашенных комплексных соединений.

Танака и сотр.^{76, 77} предложили использовать прозрачные полимерные пленки на основе поливинилхлорида (ПВХ) для определения ряда ионов металлов. В работе⁷⁶ рассмотрена возможность определения меди, цинка, кадмия, никеля, ртути и марганца с помощью ПВХ-мембранны, импрегнированной 1-(2-пиридинилазо)-2-нафтолом (ПАН). В табл. 4 даны некоторые аналитические характеристики ПВХ-мембранны после их контакта с растворами указанных ионов металлов⁷⁶. Было установлено, что оптическая плотность пропорциональна концентрации определяемого металла в интервале 10^{-5} — 10^{-4} M. Из-за незначительного поглощения мембранны в области светопоглощения образующихся комплексных соединений (550—570 нм) рекомендовано измерять оптическую плотность мембранны по отношению к воздуху.

В работе⁷⁷ применена ПВХ-мембрана, импрегнированная батофенантролином для быстрого полуколичественного определения железа в воде. В связи с тем, что в результате реакции между Fe(II) и батофенантролином (Bphen) образуется заряженный комплекс $Fe(Bphen)_3^{2+}$, проведено дополнительное импрегнирование ПВХ-мембранны трибутилфосфатом. Показано, что окрашенная мембрана имеет максимум поглощения при $\lambda = 540$ нм. Оптимальное значение концентрации ионов водорода соответствует интервалу pH 3—6 (0,1 M ацетатный буфер). Найдено, что оптическая плотность мембранны зависит от времени контакта фаз (рис. 1). Как видно из рис. 1, оптическая плотность мембранны при времени контакта 20 мин значительно выше, чем при времени контакта 5 мин. Важно также, что оптическая плотность мембранны постоянна в течение длительного времени. Авторами установлено, что природа аниона, присутствующего в растворе, оказывает влияние на светопоглощение

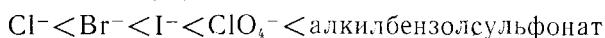
ТАБЛИЦА 4

Аналитические характеристики ПВХ-мембранны

Ион	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм}$
Cu^{2+}	565
Zn^{2+}	558
Cd^{2+}	558
Ni^{2+}	574
Hg^{2+*}	565
Mn^{2+*}	565

* Буферный раствор глицина + $NaOH$, в остальных случаях — $NH_4Cl + NH_4OH$ (pH ~10).

мембранны. При общей концентрации аниона в растворе $2 \cdot 10^{-2} M$ найден следующий ряд влияния на окраску мембранны при контакте с раствором, содержащим Fe(II):



Определению железа в растворе с использованием ПВХ-мембран, импрегнированных Врнен и трибутилфосфатом, мешают ионы металлов, которые также образуют окрашенные комплексы с Врнен,— медь, ко-

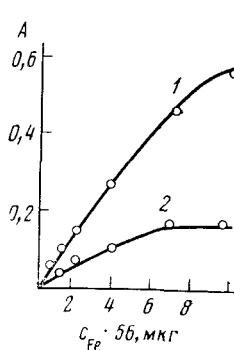


Рис. 1

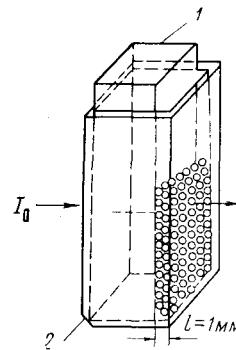


Рис. 2

Рис. 1. Калибровочные графики определения железа; время контакта 20 (1), 5 мин (2)

Рис. 2. Общий вид кюветы для фотометрического анализа ионита; 1 — кварцевая вставка, 2 — отверстие

бальт, никель, марганец. Присутствие щелочных, щелочноземельных металлов, алюминия, а также анионов — сульфата, фосфата, хлорида, нитрата, определению Fe(II) практически не мешает.

IV. МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПРОБ ДЛЯ АНАЛИЗА

Существует несколько методов приготовления проб для фотометрического анализа, сущность которых сводится к получению светопоглощающего слоя, равномерно заполненного ионообменной смолой. Как и в фотометрическом методе анализа растворов, предложено использовать кварцевые кюветы с параллельными стенками, которые заполняются зернами ионита ^{2, 3, 7, 8, 11, 16, 27}. Измерение светопоглощения анализируемых проб проводится спустя 15—20 мин после введения смолы (время, необходимое для образования равномерно заполненного слоя смолы). В целях формирования плотной упаковки (необходимой для получения воспроизводимых результатов) авторы работ ^{11, 27} предложили проводить центрифугирование.

При определении микроколичеств хрома в природных водах авторы работы ⁷⁵ использовали кювету с отверстием в нижней боковой ее части, которое дает возможность избежать наличия раствора между гранулами смолы, а также способствует образованию плотной упаковки. На рис. 2 приведен общий вид используемой кюветы. С целью уменьшения толщины исследуемого слоя предложено применение кварцевой вставки ^{8, 16, 75}.

При количественном определении элементов ³ учитывалось светопоглощение смолы, реагента и раствора между гранулами смолы:

$$A' = A_{\text{изм}} - A_{\text{раств}} - A_{\text{смолы}} - A_{\text{реаг.}}$$

Возможно снятие спектров смеси смолы с бесцветным вазелиновым маслом, которая помещается в кювету²⁴, либо наносится равномерным слоем на стеклянную пластину²⁰. Колеман²³ предложил методику раскатывания гранул ионита в диски, которые затем используются для сорбции и фотометрирования. Толщина применяемых дисков 0,2—0,6 мм.

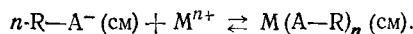
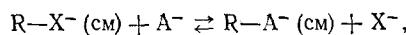
Для ИК-спектроскопических измерений предложен метод размалывания смолы, дальнейшего прессования смеси порошка смолы с бромистым калием (или смеси с вазелиновым маслом)^{78—82}. Поливинилхлоридные мембранны, импрегнированные органическим реагентом, получали путем растворения порошка ПВХ, точной навески реагента и необходимого количества пластификатора в тетрагидрофуране. После испарения растворителя пленку помещали между двумя стальными пластинами и прессовали в вакууме при 90° С^{76, 77}. Данные о сохранении аналитических свойств мембран при длительном хранении отсутствуют.

V. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ В ФОТОМЕТРИИ

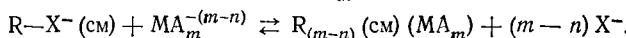
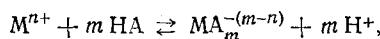
Рассмотрение приведенных в настоящем обзоре работ показывает перспективные стороны данного направления аналитической химии. В первую очередь имеются возможности варьирования различных факторов для обеспечения селективности определения при значительном увеличении чувствительности, так как ионообменные смолы позволяют провести концентрирование окрашенного комплекса из раствора. Кроме того, возможно использование многочисленных результатов по селективным и чувствительным реакциям ионов металлов с органическими реагентами, которые имеются в литературе.

Можно выделить два основных направления в фотометрии ионообменных смол, отличающихся принципом получения окрашенной комплексом металла смолы.

1. Получение окрашенной смолы путем проведения реакции между ионом металла и анионом органического реагента, которым импрегнирована смола:



2. Получение окрашенной смолы путем сорбции комплекса органического реагента с ионом металла, находящимся в водной фазе:



Для каждого направления характерны свои специфические особенности и ограничения. По мере дальнейшего совершенствования спектрофотометрической аппаратуры и техники приготовления и измерения проб, недостатки которых сдерживают в настоящее время использование фотометрии ионообменных смол, возможно широкое внедрение этого комбинированного метода в аналитическую практику для определения ионов металлов в природных и сточных водах.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 48 (1954).
2. J. L. Ryan, J. Phys. Chem., 64, 1376 (1960).
3. K. Yoshimura, H. Waki, S. Ohashi, Talanta, 23, 449 (1976).

4. Г. Цундель, Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии, «Мир», М., 1972.
5. Г. С. Быстров, Г. А. Григорьева, Н. И. Николаев, Успехи химии, 45, 1621 (1976).
6. О. Самуэльсон, Применение ионного обмена в аналитической химии, ИЛ, М., 1955, стр. 257.
7. J. L. Ryan, J. Phys. Chem., 65, 1099 (1961).
8. J. L. Ryan, Там же, 65, 1856 (1961).
9. C. Heitner-Wirguin, M. Gantz, Isr. J. Chem., 12, 723 (1974).
10. C. Heitner-Wirguin, M. Gantz, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3341 (1973).
11. G. R. Choppin, D. E. Henrie, K. Bujs, Inorg. Chem., 5, 1743 (1966).
12. C. Heitner-Wirguin, R. Cohen, J. Phys. Chem., 71, 2556 (1967).
13. R. Cohen, C. Heitner-Wirguin, Inorg. Chim. Acta, 3, 647 (1969).
14. И. Н. Маров, Л. С. Молочников, Е. И. Казанцев, Э. М. Кац, И. Н. Липунов, Ж. неорг. химии, 21, 483 (1976).
15. R. J. Faber, M. T. Rogers, J. Am. Chem. Soc., 81, 1849 (1959).
16. H. Waki, S. Takahashi, S. Ohashi, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 1259 (1973).
17. H. Waki, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1469 (1960).
18. H. Waki, Там же, 34, 829 (1961).
19. H. Waki, Там же, 34, 1842 (1961).
20. H. Waki, K. Joshimura, S. Ohashi, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 1337 (1974).
21. E. Rutner, J. Phys. Chem., 65, 1027 (1961).
22. T. Nortia, Suomen Kemistilehti, B 34, 172 (1961).
23. J. S. Coleman, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2371 (1966).
24. T. Nortia, S. Laitinen, Suomen Kemistilehti, B 41, 136 (1968).
25. S. Laitinen, T. Nortia, Suomen Kemistilehti, B 31, 253 (1968).
26. S. Laitinen, T. Nortia, Там же, B 43, 128 (1970).
27. C. Heitner-Wirguin, N. Ben-Zwi, Inorg. Chim. Acta, 4, 517 (1970).
28. C. Heitner-Wirguin, N. Ben-Zwi, Там же, 4, 554 (1970).
29. C. Heitner-Wirguin, N. Ben-Zwi, Isr. J. Chem., 8, 913 (1970).
30. C. Heitner-Wirguin, N. Ben-Zwi, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 1493 (1971).
31. C. Heitner-Wirguin, N. Ben-Zwi, Inorg. Chim. Acta, 6, 93 (1972).
32. K. Kato, T. Murase, H. Kakihana, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 77, 1233 (1956); Anal. Abstracts, 4, 1470 (1957).
33. T. Ichikawa, K. Kato, H. Kakihana, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 92, 809 (1971).
34. M. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 83 (1957).
35. T. Murase, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 79, 983 (1958); Anal. Abstracts, 6, 2108 (1959).
36. M. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 571 (1956).
37. M. Fujimoto, Там же, 30, 278 (1957).
38. M. Fujimoto, Там же, 27, 347 (1954).
39. M. Fujimoto, Там же, 30, 87 (1957).
40. K. Kato, H. Kakihana, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 91, 258 (1970).
41. M. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1342 (1961).
42. M. Fujimoto, Там же, 34, 1537 (1961).
43. M. Fujimoto, Там же, 29, 776 (1956).
44. M. Fujimoto, Там же, 30, 283 (1957).
45. M. Fujimoto, Y. Nakatsukasa, Anal. Chim. Acta, 26, 427 (1962).
46. K. Kato, H. Kakihana, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 80, 282 (1959); Anal. Abstracts, 7, 412 (1960).
47. H. Kakihana, T. Murase, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 75, 907 (1954); Anal. Abstracts, 2, 2069 (1955).
48. H. Kakihana, Y. Mori, K. Yamasaki, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 76, 215 (1955); Anal. Abstracts, 3, 70 (1956).
49. T. Murase, H. Kakihana, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 77, 936 (1956); Anal. Abstracts, 4, 439 (1957).
50. K. Kato, H. Kakihana, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 84, 405 (1963); Anal. Abstracts, 12, 5051 (1965).
51. K. Kato, H. Kakihana, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 79, 762 (1958); Anal. Abstracts, 6, 1225 (1959).
52. K. Kato, T. Ichikawa, H. Kakihana, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 87, 718 (1966); Anal. Abstracts, 14, 6007 (1967).
53. M. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 595 (1956).
54. T. Murase, H. Kakihana, K. Kato, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 87, 724 (1966); Anal. Abstracts, 14, 6094 (1967).
55. M. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 93 (1957).
56. M. Fujimoto, Там же, 30, 274 (1957).
57. M. Fujimoto, Там же, 29, 600 (1956).
58. M. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 567 (1956).

59. K. Kato, H. Kakihana, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 80, 169 (1959); Anal. Abstracts, 7, 745 (1960).
60. M. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 833 (1956).
61. M. Fujimoto, Anal. Chim. Acta, 27, 283 (1962).
62. K. Kato, H. Kakihana, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 81, 452 (1960); Anal. Abstracts, 8, 2795 (1961).
63. T. Murase, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 77, 1826 (1956); Anal. Abstracts, 4, 2954 (1957).
64. K. Kato, T. Murase, H. Kakihana, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 78, 854 (1957); Anal. Abstracts, 5, 1163 (1958).
65. T. Ichikawa, H. Shimoda, T. Murase, H. Kakihana, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 79, 989 (1958); Anal. Abstracts, 6, 2094 (1959).
66. А. Г. Коблянский, Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 7, 89 (1956).
67. M. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 545 (1956).
68. T. Murase, H. Kakihana, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 87, 721 (1966).
69. T. Murase, Там же, 79, 1389 (1958); Anal. Abstracts, 6, 2783 (1959).
70. M. Fujimoto, Naturwiss., 47, 252 (1960).
71. H. Kakihana, Microchim. Acta, 682, 1956.
72. M. Fujimoto, Chemist-Analyst, 49, 4 (1960).
73. О. Самуэльсон, Ионообменные разделения в аналитической химии, «Химия», М., 1966, стр. 401.
74. В. Риман, Г. Уолтон, Ионообменная хроматография в аналитической химии, «Мир», М., 1973, стр. 113.
75. K. Yoshimura, S. Ohashi, Talanta, 25, 103 (1978).
76. T. Tanaka, K. Hiro, A. Kawahara, Bunseki Kagaku, 24, 460 (1975).
77. T. Tanaka, K. Hiro, A. Kawahara, Z. Anal. Chem., 275, 15 (1975).
78. Ю. М. Марчевская, О. Д. Куруленко, С. В. Герей, Укр. хим. ж., 31, 717 (1965).
79. A. Strasheim, K. Buijs, Spectrochim. Acta, 16, 1010 (1960).
80. A. Strasheim, K. Buijs, Там же, 17, 388 (1961).
81. K. Buijs, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 229 (1962).
82. J. E. Gordon, J. Phys. Chem., 66, 1150 (1962).

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности,
кафедра неорганической и аналитической химии