



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **37513** (13) **U**
(51) МПК (2006)
G01N 31/00
G01N 33/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ РАЗОМ ПРИСУТНІХ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ КАДМІЮ І/АБО ЦИНКУ

1

(21) u200809223

(22) 15.07.2008

(24) 25.11.2008

(46) 25.11.2008, Бюл.№ 22, 2008 р.

(72) ТРОХИМЧУК АНАТОЛІЙ КОСТЯНТИНОВИЧ,
УА, ЦИГАНОВИЧ ОЛЕНА АНАТОЛІЇВНА, УА, ЛЕ-
ГЕНЧУК ОЛЕКСІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ, УА

(73) ІНСТИТУТ БЮКОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ІМ. Ф.Д. ОВ-
ЧАРЕНКА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРА-
ЇНИ, УА

(57) 1. Спосіб визначення разом присутніх у вод-
ному розчині кадмію і/або цинку, що включає об-
робку розчину сорбентом на основі хімічно модифі-
кованого N-пропіл-N'-алілтїосечовиною
силікагелю, подальше відокремлення сорбенту з
сорбованим металом від рідкої фази та визначен-
ня вмісту металу у рідкій фазі і/або у фазі сорбен-

2

ту відомими методами, який **відрізняється** тим,
що в розчин попередньо вводять ди-(п-
сульфофеніл)-тіокарбазон і обробку сорбентом
проводять при підкисленні розчину до концентрації
 H^+ -іонів, що дорівнює 0,1-2М, та забезпеченні кіль-
кісного виділення кадмію на сорбенті у вигляді
комплексу з ди-(п-сульфофеніл)-тіокарбазоном.

2. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що
процес проводять при мольному співвідношенні
кадмій : ди-(п-сульфофеніл)-тіокарбазон=1:(2-7),
відповідно.

3. Спосіб за пп.1 або 2, який **відрізняється** тим,
що процес проводять у статичному режимі протя-
гом 25-65 хвилин.

4. Спосіб за пп.1 або 2, або 3, який **відрізняється**
тим, що процес проводять при витраті сорбенту
0,5-5 мг на 1cm^3 розчину, що аналізують.

Корисна модель належить до аналітичної хімії,
зокрема, до способу аналізу водних розчинів, що
містять разом кадмій та цинк, і може бути застосо-
вана для аналітичного контролю показників вмісту
цих металів у природних водах, а також у побуто-
вих і промислових стоках різних виробництв, на-
приклад, металургії.

Для визначення кадмію широко застосовують
фотометрію з використанням реагентів, які утво-
рюють з кадмієм забарвлені органічні комплекси:
бромбензтіазо, бромпірогалоловий червоний, дие-
тилдитіокарбамінат, кадїон, 4-(2-
піридилазо)резорцин, родамін С. Методи, що за-
сновані на світлопоглинанні розчинів цих сполук,
дозволяють визначати кадмій в діапазоні 0,1-
100мкг/мл.

Цинк, якого в природних та техногенних водах
набагато більше, ніж кадмію, взаємодіє з переваж-
ною більшістю цих реагентів. Тому, щоб уникнути
заважаючого впливу цинку, потрібно попередньо
відділяти його від кадмію, що потребує викорис-
тання органічних розчинників та сильнолужних
середовищ.

З відомих в даний час способів аналізу розчи-
нів, що містять кадмій і цинк, найбільш чутливим
та селективним є екстракційно-фотометричний
метод з використанням 1,5-дифенілтіокарбазону

(дитизону) [3. Марченко, М. Мойски, К. Касюра
"Разделение и определение следов цинка, кад-
мия, кобальта и никеля". Журнал аналитической
химии, 1967, том XXII, вып. 12]. Метод базується
на взаємодії іонів кадмію з дитизоном з утворен-
ням комплексної сполуки, забарвленої у рожевий
колір, яка в лужному середовищі екстрагується
тетрахлоридом вуглецю. При аналізі у присутності
цинку для розділення кадмію та цинку використо-
вують різну стійкість їх дитизонатів до лугів. У
лужному середовищі дитизонат кадмію переходить в
екстракт, а цинк залишається у розчині, який після
відокремлення кадмію підкислюють до $pH=7-8$ і
екстрагують цинк розчином дитизону в CCl_4 . Роз-
ділені елементи визначають фотометричне.

Відомий спосіб аналізу потребує попереднього
упарювання розчину і застосування токсичного
органічного розчинника, що утворює з органічними
речовинами, які можуть бути в розчині, стійку ему-
льсію. Внаслідок високої чутливості дитизонатного
методу необхідно користуватися реагентами висо-
кого ступеню чистоти, або попередньо очищати їх
розчином дитизону. Все це значно ускладнює про-
цес аналізу відомим способом, і тому він не отри-
мав широкого застосування.

В роботі [Л.Н. Жукова, В.К. Рунов, І.Е. Талуть,
А.К. Трофимчук «Молекулярные сорбционно-

(13) **U**

(11) **37513**

(19) **UA**

спектроскопические методы анализа. Исследование образования смешанолигандных комплексов Zn, Cd, Pb и Ag на кремнеземах, химических модифицированных производными тиомочевина. Журнал аналитической химии, 1993, том 48, вып. 9, с. 1514-1519] вивчені умови сорбційного вилучення цинку та кадмію з розчинів їх нітратів за допомогою хімічно модифікованих кремнеземів та запропонований напівкількісний сорбційно-спектроскопічний метод аналізу водних розчинів, що містять іони цих елементів.

Відомий спосіб, який є прототипом запропонованого, включає сорбцію кадмію або цинку силікагелем (силохромом-80), що містить прищеплені групи N-пропіл-N'-алілтіосечовини, при pH=7-9 і витраті сорбенту 0,1 г на 10 мл розчину, відокремлення сорбенту з металом від рідкої фази та наступну обробку його поверхні розчином 4-(2-піридилазо)резорцину з подальшим визначенням вмісту елемента (цинку або кадмію) за спектрами дифузного відбиття забарвленої комплексної сполуки, що утворилася на поверхні сорбенту.

Відомий спосіб простий, забезпечує кількісне сорбційне вилучення іонів цинку або кадмію з їх розчинів, при цьому вміст цих елементів у фазі сорбенту легко визначають фотометричне. Однак у запропонованих умовах і кадмій і цинк сорбуються модифікованим силікагелем однаковою мірою, що не дозволяє визначати вміст кожного з цих елементів при їх присутності в розчині без попереднього розділення.

Задача корисної моделі - удосконалення способу визначення кадмію і/або цинку в водних розчинах, яке б забезпечило спрощення процесу аналізу розчинів, що містять разом кадмій та цинк.

Поставлена задача вирішена запропонованим способом визначення разом присутніх у водному розчині кадмію і/або цинку, що включає обробку розчину хімічно модифікованим N-пропіл-N'-алілтіосечовиною силікагелем, подальше відокремлення сорбенту з сорбованим металом від рідкої фази та визначення вмісту металу у фазі сорбенту і/або в рідкій фазі, в якому, згідно з корисною моделлю, в розчин, що аналізують, попередньо вводять ди-(п-сульфодифеніл)-тіокарбазон (п-сульфодитизон) і процес сорбції проводять при підкисленні розчину до концентрації H^+ -іонів, що дорівнює 0,1-2 М, та забезпеченні кількісного виділення кадмію на сорбенті у вигляді комплексу з п-сульфодитизоном.

Для забезпечення кількісного виділення кадмію на сорбенті п-сульфодитизон вводять у розчин у надлишковій кількості, при мольному співвідношенні кадмій: сульфодитизон, рівному 1:2-7, відповідно. При статичному режимі процесу сорбції час контакту розчину із сорбентом складає переважно 25-65 хвилин. Витрату сорбенту доцільно визначати у межах 0,5-5 мг на 1 мл розчину, що аналізують.

Нами встановлено, що при підкисленні розчину, що аналізується, до визначеного рівня і проведенні процесу сорбції у присутності п-сульфодитизону кадмій кількісно сорбується на хімічно модифікованому N-пропіл-N'-алілтіосечовиною кремнеземі і утворює на його

поверхні забарвлену у рожевий колір сполуку з п-сульфодитизоном, а присутній у вихідному розчині цинк в таких умовах не сорбується і залишається в розчині.

Такий характер взаємодії цинку та кадмію з вказаним сорбентом не тільки не відомий, але й суперечить результатам попередніх досліджень сорбційного вилучення цинку та кадмію з розчинів їх нітратів, в яких було показано, що максимальна сорбція як кадмію, так і цинку спостерігалася у слабколужному розчині (pH=7-9), а в сильноокислому середовищі (pH=1-2) обидва елементи практично не сорбувалися [Журнал аналитической химии, 1993, т. 48, вып. 9, с. 1515]. Тобто запропоноване технічне рішення є новим, а отриманий результат не є очевидним.

Приклади, що наведено нижче, показують, що в умовах запропонованого способу кадмій кількісно сорбується при його вмісті у вихідному розчині 0,05-5 мг/мл як у відсутності цинку, так і при значних концентраціях останнього. Кадмій, що виділяється на сорбенті у вигляді забарвленої сполуки з п-сульфодитизоном, можна визначати у твердій фазі фотометричним методом. В той же час в умовах запропонованого способу цинк не сорбується, а практично повністю залишається у рівноважному розчині, аналізуючи який можна визначати цинк відомими методами без суттєвого впливу кадмію.

Спосіб, що заявляється, не пов'язаний із застосуванням токсичних органічних реагентів і реактивів високого ступеню чистоти, та не потребує попереднього розділення кадмію та цинку в разі їх присутності разом у розчині, що аналізують. Таким чином, корисна модель дозволяє спростити процес аналізу, тобто поставлене завдання виконано з досягненням необхідного технічного результату.

Нижче наведено приклади здійснення способу, що заявляється, для визначення кадмію і/або цинку у водних розчинах.

Приклади 1, 2, 3 підтверджують повноту вилучення сорбентом кадмію, котрий в умовах запропонованого способу сорбується кількісно. В прикладах 4 і 5 показано, що присутність цинку в розчині, що аналізують, не впливає на показники вилучення кадмію сорбентом, а вміст цинку, котрий не сорбується, а майже повністю залишається в розчині, можна визначати, аналізуючи рівноважний розчин відомим методом.

В прикладах 6, 7, 8 і 9 наведено результати здійснення корисної моделі для аналізу розчинів, що містять кадмій та цинк у різних кількісних співвідношеннях, причому кадмій визначають шляхом прямого аналізу сорбенту фотометричним методом, а цинк - по його вмісту в рівноважному розчині.

Приклад 10 ілюструє можливість застосування способу, що пропонується, для виявлення малих кількостей кадмію у розчинах (0,05-0,25 мг/дм³) по рожевому забарвленню сорбенту (тест-метод).

Приклад 1.

Сорбент на основі силікагелю, хімічно модифікованого N-пропіл-N'-алілтіосечовинними групами, синтезували відомим способом [Журнал неорганической химии, 2002, т. 47, №3, с. 404]. В колбу,

обладнану зворотним холодильником та механічною мішалкою, загрузали 100г силікагелю (питома поверхня $\sim 260\text{ м}^2/\text{г}$, середній діаметр пор 12нм, фракція 0,06-0,16мм, реактив фірми Merck) і додавали 10ммоль γ -амінопропілтриетоксисилану та 11-12ммоль алілізотіоціанату. Синтез проводили в толуолі при температурі його кипіння протягом 6-8 годин. Далі отриманий модифікований силікагель відділяли від толуольного розчину фільтруванням, переносили в апарат Сокслета, де промивали ацетоном протягом 12 годин, а потім висушували при 100°C і видаляли залишки розчинників у вакуумі при температурі водяної бані. Поверхнева концентрація прищеплених груп в хімічно модифікованому сорбенті, визначена гравіметричним елементним аналізом на сірку, складала 0,3ммоль/г сорбенту.

В мірну колбу об'ємом 25 см^3 поміщали розчин нітрату кадмію з вмістом 50мкг кадмію, додавали розчин п-сульфодитизону в кількості, що забезпечує 5-ти кратний надлишок барвника, та підкислювали азотною кислотою до концентрації H^+ іонів в розчині 0,5М; потім вносили 0,1г сорбенту, отриманого, як описано вище, та перемішували на магнітній мішалці протягом 30 хвилин. По закінченню процесу сорбції сорбент, забарвлений у рожевий колір сульфодитизонатом кадмію, відокремлювали від рівноважного розчину. Залишкову кількість кадмію у рівноважному розчині визначали за допомогою атомно-абсорбційного аналізатора (спектрофотометр "Сатурн-2М") з полум'яною атомізацією з використанням повітряно-ацетиленової суміші (метод ААА) та вираховували % його вилучення сорбентом з розчину, що досліджували.

Приклад 2.

Процес сорбції та аналіз рівноважного розчину вели, як описано в прикладі 1, але сорбент перемішували з реакційною сумішшю протягом 60 хвилин.

Приклад 3.

Процес сорбції вели, як у прикладі 1, але розчин підкислювали HNO_3 до концентрації H^+ іонів, рівній 1М, та вміст кадмію в розчині після відокремлення сорбенту визначали методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивне зв'язаною плазмою (метод ICP) на спектрометрі "Spectroflame Modula" (Німеччина).

Приклад 4.

Готували розчин азотнокислих солей кадмію та цинку об'ємом 25 см^3 з вмістом кадмію та цинку по 50мкг, додавали п-сульфодитизон з 5-ти кратним надлишком по відношенню до вмісту металів та азотну кислоту до концентрації H^+ іонів 0,5М. Вносили 0,1г сорбенту та перемішували протягом 30 хвилин. По закінченні процесу сорбції сорбент, що забарвлювався в рожевий колір, відділяли фільтруванням. Вміст цинку та залишковий вміст кадмію в рівноважному розчині визначали атомно-емісійним методом з індуктивне зв'язаною плазмою (метод ICP).

Приклад 5.

Процес сорбції та аналіз рівноважного розчину вели, як описано в прикладі 6, але застосовували 7-кратний надлишок п-сульфодитизону.

Приклад 6.

Готували ряд розчинів $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ об'ємом 25 см^3 з вмістом кадмію від 10 до 125мкг та проводили процес сорбції і аналіз рівноважних розчинів, як описано в прикладі 2. Вираховували вміст кадмію в зразках відпрацьованого сорбенту та знімали електронні спектри дифузного відбиття кожного зразка за допомогою спектрофотометра UVVIS SPECORD M40, який являє собою двопроменевий прилад для вимірювання абсорбції в ультрафіолетовій та видимій областях спектру. Встановили, що між інтенсивністю смуг в спектрах і вмістом кадмію в зразках сорбенту при довжині хвилі $\lambda=515\text{ нм}$ існує пропорційна залежність, яка описується рівнянням $R=0,002\text{ м}^k_{\text{Cd}}+0,2233$, де R - функція Кубелкі-Мунка, m^k_{Cd} - вміст кадмію в сорбенті, мкг.

Застосовуючи цю залежність, побудували калібрувальний графік для значень $\text{m}^k_{\text{Cd}}=10\text{-}125\text{ мкг}$.

Готували розчин азотнокислих солей кадмію та цинку об'ємом 25 см^3 з вмістом металів по 25мкг, додавали 5-ти кратний надлишок п-сульфодитизону, підкислювали розчин до $[\text{H}^+]=0,5\text{ М}$ та перемішували з 0,1г сорбенту протягом 60 хвилин. Потім сорбент відокремлювали від рівноважного розчину фільтруванням, знімали електронний спектр дифузного відбиття сорбенту і за калібрувальним графіком визначали вміст кадмію в сорбенті. У рівноважному розчині після відокремлення сорбенту визначали вміст цинку за допомогою атомно-абсорбційного аналізатора з полум'яною атомізацією (метод ААА).

Приклад 7.

Готували розчин азотнокислих солей кадмію та цинку об'ємом 25 см^3 з вмістом кожного з металів 75мкг. Далі процес сорбції і аналіз відпрацьованого сорбенту та рівноважного розчину вели, як у прикладі 6.

Приклад 8.

Готували розчин азотнокислих солей кадмію та цинку об'ємом 25 см^3 з вмістом кожного з металів 100мкг. Процес сорбції вели, як у прикладі 6, але п-сульфодитизон додавали з 4-кратним надлишком і забезпечували у розчині $[\text{H}^+]=1\text{ М}$. Визначення кадмію в сорбенті та цинку в рівноважному розчині проводили, як у прикладі 6.

Приклад 9.

Готували розчини азотнокислих солей кадмію та цинку об'ємом 25 см^3 з вмістом кадмію по 25мкг, а цинку-14,5, 72,5 та 145мкг (тобто мольні співвідношення $\text{Cd}:\text{Zn}$ у розчинах дорівнювали 1:1, 1:5 та 1:10 відповідно). Процес сорбції та аналіз сорбенту проводили, як у прикладі 6.

Приклад 10.

Готували розчини $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ об'ємом 200 см^3 з вмістом кадмію 5, 10, 20, 30 і 50мкг, вносили розчин п-сульфодитизону при додержанні співвідношення кадмій: п-сульфодитизон=1:5 та підкислювали до $[\text{H}^+]=0,1\text{ М}$. Вносили 0,1г сорбенту та перемішували на магнітній мішалці протягом 60 хвилин. По закінченні процесу сорбції сорбент мав рожеве забарвлення у всіх випадках, окрім зразка з вмістом кадмію 5мкг. Тобто, запропонований спосіб може бути застосований як тест-метод визначення кадмію в розчинах з концентрацією 0,05-0,25мг/дм³.

Результати визначення кадмію та цинку в рівноважному розчині після відокремлення сорбенту з сорбованим на ньому комплексом та дані про вміст кадмію у фазі сорбенту, які одержано за прикладами 1-9, наведено в таблиці.

Наведені в таблиці дані свідчать про те, що застосування пропонованого способу для аналізу розчинів, які містять разом кадмій та цинк, навіть при значному перевищенні вмісту останнього, до-

зволяє з достатньою точністю визначати кадмій у вихідному розчині за результатами фотометричного аналізу сорбенту. Відносна похибка такого визначення кадмію за прикладами 6-9 складала від 0,4 до 4%. Відносна похибка визначення цинку (приклади 4-8) за результатами аналізу рівноважного розчину (після відокремлення сорбенту з кадмієм) методами ААА або ІСР не перевищувала 2,5%.

Таблиця

Приклад №	Введено у вихідний розчин, мкг		Знайдено у рівноважному розчині*, мкг			Знайдено у фазі сорбента*, мкг		Вилучено Cd сорбентом, %
	Cd	Zn	Метод визначення	Cd	Zn	Метод визначення	Cd	
1	50	0	ААА	3,2±0,07	0	Розрахунковий	46,8	93,6
2	50	0	"	0,5±0,2	0	"	49,5	99,0
3	50	0	ІСР	2,7±0,3	0	"	47,3	94,6
4	50	50	"	2,8±0,2	49,9±0,05	"	47,2	94,4
5	50	50	"	2,0±0,2	49,5±0,09	"	48,0	96,0
6	25	25	ААА	Не визначали	24,5±0,07	фотометричний	24,9±0,08	99,6
7	75	75	"	"	73,0±0,09	"	73,2±0,08	97,6
8	100	100	"	"	98,0±0,2	"	96,0±0,1	96,0
9	25	14,5	-	"	Не визначали		24,7±0,1	98,8
	25	72,5	-	"			24,3±0,09	97,2
	25	145	-	"			23,8±0,06	95,2

кількість паралельних аналізів n=3 при ймовірності P=0,95