

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН УРГЕНЧСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ФАКУЛЬТЕТ
ЕСТЕСТВОЗНАНИЕ И ГЕОГРАФИИ



*ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ
РАБОТА*

КАЛАНДАРОВОЙ САИДЫ СЕРГЕЕВНЫ



*На тему: Фотометрическое определение цинка (II) с
реагентом 4-(2-N-метиланабазилазо)-м-
фенилендиамином*

*для защиты степени
бакалавра по направлению
5440400-химия*

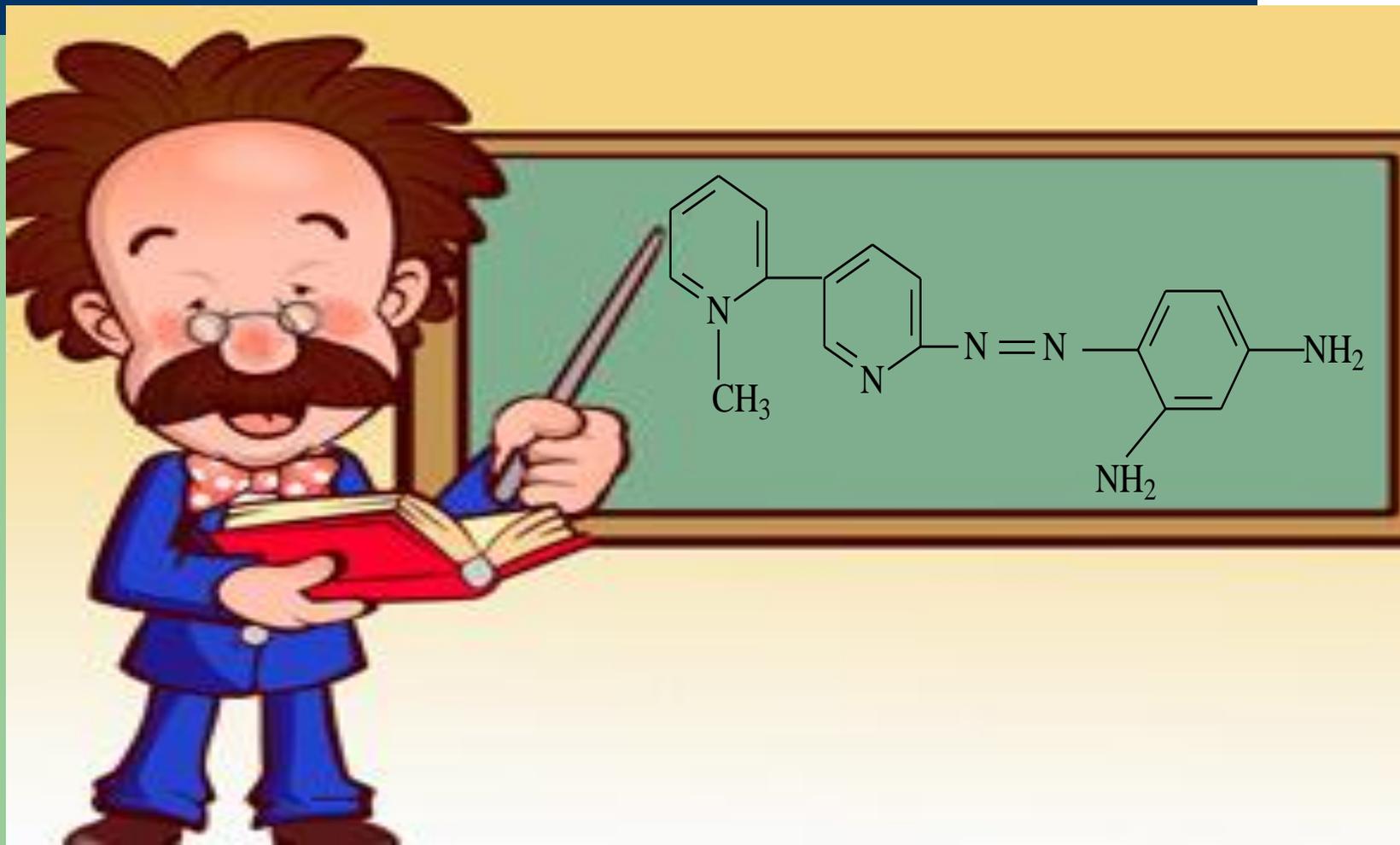


Научный руководитель: _____ к.х.н., доц. Ибодуллаев Б.М.

- Колоссальный научный и технический прогресс в последние годы обусловил увеличение спроса на производство и качественный контроль материалов высокой чистоты.
- Отсюда непрерывно повышающиеся требования к аналитику. В области определения металлов возможность проведения таких работ обеспечивают органические комплексообразующие реагенты.
- Эти реагенты образуют комплексные соединения с металлами, особые свойства которых позволяют применять их в микроанализе.



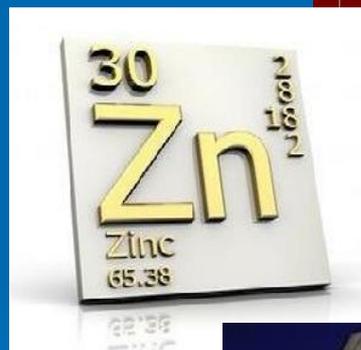
- Целью работы является разработка нового фотометрического метода определения цинка с реагентом 4-(2-N-метиланабазиазо)-м-фенилендиамином.



➤ Исходные вещества: реактивы и реагенты

- 1. Реагент 4-(2-N-метиланабазиноза)-м-фенилендиамин
- 2. $ZnCl_2$ (х.ч)
- 3. Zn гранулированный металлический.
- 4. HCl (х.ч)
- 5. H_2SO_4 (х.ч)
- 6. H_3PO_4 (х.ч)
- 7. CH_3COOH (х.ч)
- 8. HNO_3 (х.ч)
- 9. Вода дистиллированная
- 10. Вода бидистиллированная
- 11. $NaOH$ (х.ч)
- 12. KCl (х.ч)
- 13. $NiCl$ (х.ч)
- 14. $CuSO_4$ (х.ч)
- 15. $CdCl_2$ (х.ч)
- 16. $Hg(NO_3)_2$ (х.ч)
- 17. $NaAc$ (х.ч)
- 18. Zn металлический (х.ч)

Цинк



➤ Приборы вспомогательные устройства, посуда и аппаратура

➤ 1. Концентрационный фотоколориметр КФК-2

➤ 2. Кюветы толщиной поглощающего слоя 0.5; 1.0; 2.0; 3.0; 5.0 см



➤ 3. Спектрофотометр

➤ 4. Иономер универсальный

➤ 5. Колбы мерные ГОСТ 1770 , второго класса точности, вместимостью 25см³, 50см³, 100см³, 250см³, 500см³, 1000см³

➤ 6. Пипетки ГОСТ 20292

➤ 7. Стаканы химические, вместимостью 50см³, 100см³, 250см³, 500см³

➤ 8. Цилиндры мерные

➤ 9. Бюретки вместимостью 50см³



Установление оптимальных условий образования окрашенного комплекса цинка с реагентом МАФДА

➤ Качественные реакции ионов металлов с МАФДА

| Ион металла | Цвет комплекса | Ион металла | Цвет комплекса |
|-------------|----------------|-------------|----------------|
| Cu | красный | Fe | - |
| Co | красный | Ca | - |
| Ni | - | Ba | - |
| Zn | розовый | Sr | - |
| Pd | малиновый | Al | - |
| Pt | - | Hg | - |
| Ag | - | | |

Из таблицы видно, что качественные реакции с МАФДА дают только ионы меди, кобальта, цинка и палладия.

Выбор оптимальной длины волны

| | | | | | | | | |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| $\lambda, \text{нм}$ | 315 | 364 | 400 | 440 | 490 | 540 | 590 | 670 |
| A | 0.02 | 0.02 | 0.20 | 0.50 | 0.80 | 0.92 | 0.05 | - |

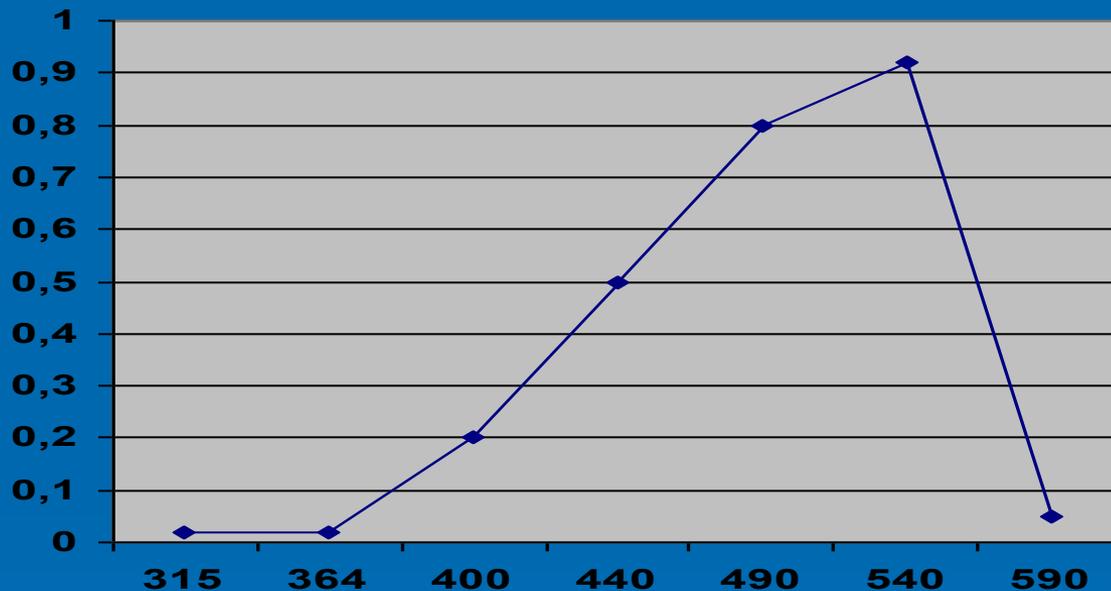
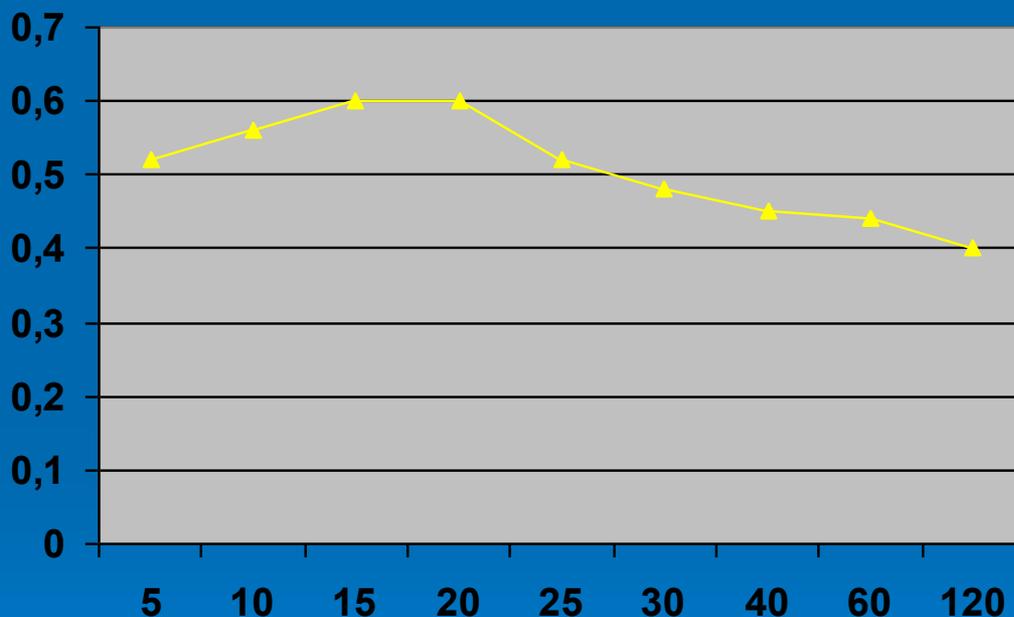


Рис.1. Зависимость оптической плотности от длины волны

Из таблицы и рисунка 1 видно, что максимальное светопоглощение комплекса наблюдается при 540нм. В дальнейшем все измерения проводили при $\lambda, =540\text{нм}$.

➤ Устойчивость комплекса цинка с МАФДА во времени

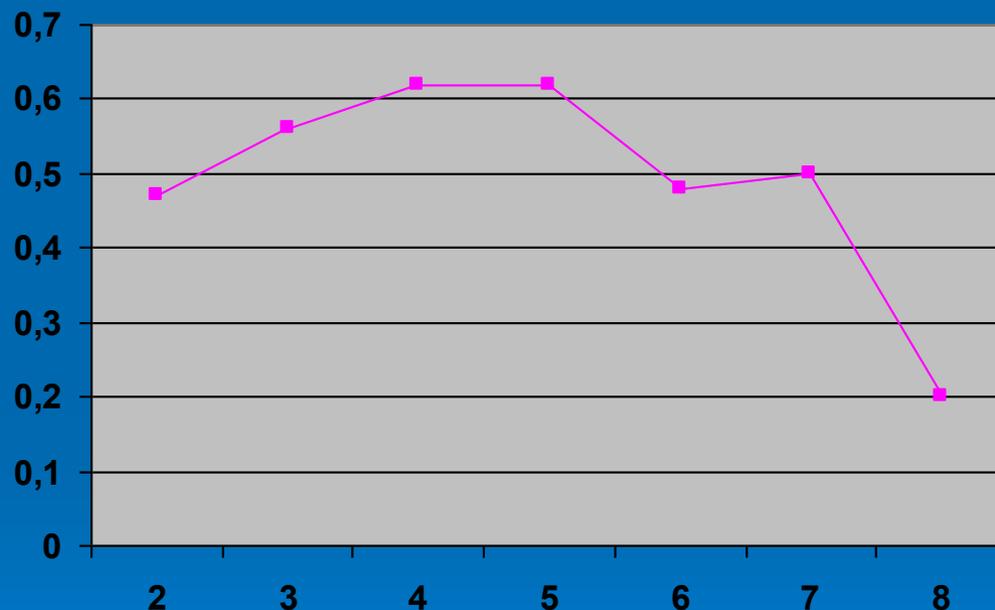
| t, мин | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 | 60 | 120 |
|--------|------|------|-----|-----|------|------|------|------|-----|
| A | 0.52 | 0.56 | 0.6 | 0.6 | 0.52 | 0.48 | 0.45 | 0.44 | 0.4 |



➤ По полученным данным видно, что комплекс устойчивый в течении 5-30 минут, после этого ОП частично уменьшается.

Зависимость оптической плотности раствора комплекса цинка с реагентом МАФДА от pH раствора

| pH | 2.00 | 3.00 | 4.00 | 5.00 | 6.00 | 7.00 | 8.00 | 9.00 | 10.00 |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| A | 0.47 | 0.56 | 0.62 | 0.62 | 0.48 | 0.50 | 0.2 | - | - |



Как видно из таблицы 6 и рис.3 максимальное светопоглощение комплекса наблюдается в пределах pH от 4.0 до 5.0 . После этого ОП реагента постепенно уменьшается.

➤ Подбор буферного раствора

➤ Для установления зависимости оптической плотности от растворов буферных смесей готовили ряд растворов с одинаковым значением $pH=4.5$, но с разными буферными растворами.

| Буфер | pH | A_1 | A_2 | A_3 | \bar{A} |
|---------------|------|-------|-------|-------|-----------|
| Фосфатный | 4.5 | 0.40 | 0.41 | 0.39 | 0.40 |
| Универсальный | 4.52 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 |
| Ацетатный | 4.5 | 0.63 | 0.64 | 0.60 | 0.62 |

Как видно из полученных данных максимальный аналитический сигнал комплекса наблюдается при использовании ацетатного буферного раствора. Для дальнейшего исследования был выбран ацетатный раствор с $pH=4.5$.

Порядок сливания компонентов

- 1 мл раствора цинка
- 10 мл буферного раствора
- 1.5 мл 0.1% раствора реагента.

| № | Порядок сливания | A_1 | A_2 | A_3 | \bar{A} |
|----|------------------|-------|-------|-------|-----------|
| 1. | Zn+буфер+МАФДА | 0.28 | 0.28 | 0.28 | 0.28 |
| 2. | Zn+ МАФДА+буфер | 0.44 | 0.40 | 0.42 | 0.42 |
| 3. | МАФДА+ Zn+буфер | 0.26 | 0.25 | 0.26 | 0.26 |

По полученным данным видно, что порядок сливания компонентов Zn+ МАФДА+буфер имеет максимальный аналитический сигнал.

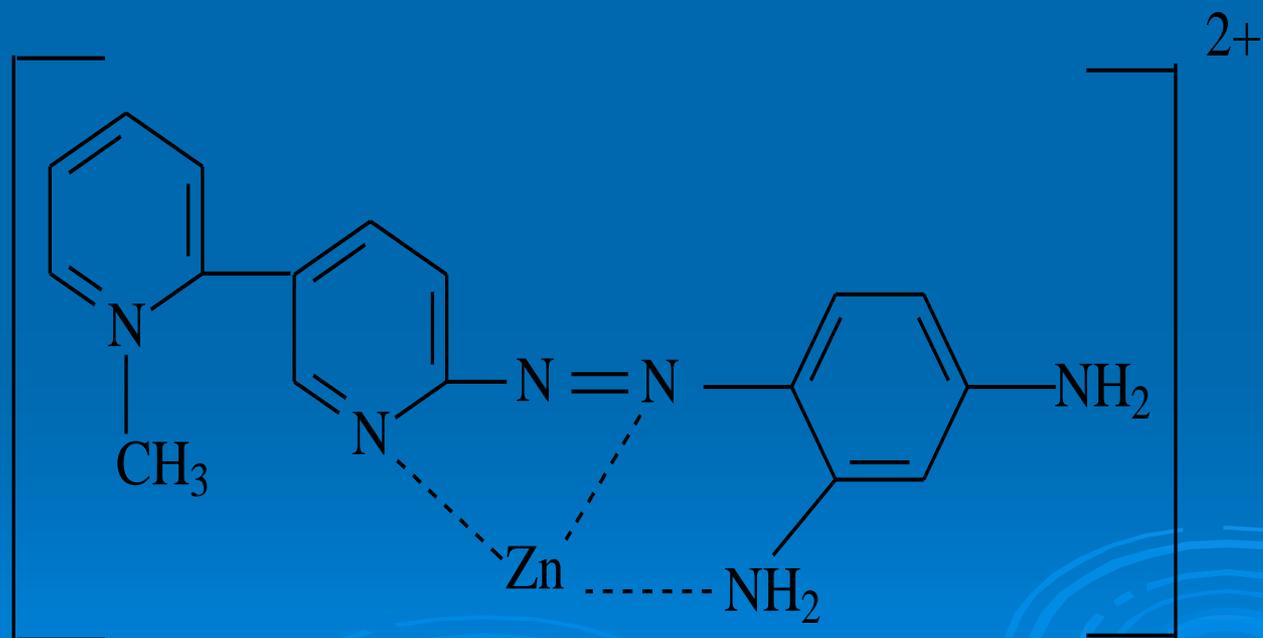
Определение заряда комплекса

- Определение заряда комплекса с МАФДА определяли качественно с помощью ионообменников КУ-2 и АН-17.
- Приготовленный раствор комплекса пропускали через колонки наполненные анионообменником и катионообменником. После прохождения через ионообменники видно, что катионообменник полностью адсорбирует комплекс, а из анионообменника вытекает цветной комплекс. Отсюда следует, что комплекс цинка с МАФДА заряжен положительно.

Предполагаемое строение комплекса

- Ионы цинка вступают в реакцию комплексообразования с азокрасителем в молярном соотношении 1:1. Это подтверждает то, что ион цинка вступает в реакцию с одной молекулой азокрасителя, замещая ионы водорода и образуя связи с азотом аминогруппы, расположенной в орто-положении к азогруппе и координируя с азотом азогруппы.

- Найденные мольные отношения и знак заряда позволяет предположить следующее строение комплекса цинка с МАФДА.



Определения цинка с МАФДА в присутствии посторонних ионов

| № | Посторонние ионы | Приготовлено из солей | [Zn]:[Me] | Найдено цинка мкг | Ошибка % |
|-----|---|--|---------------------|-------------------|----------|
| 1. | Al | Al ₂ O ₃ | 1:10 ⁰⁰⁰ | 10.06 | 0.06 |
| 2. | Ba | BaCl ₂ T=1мг/мл | 1:1 ⁰⁰⁰ | 10.19 | 1.9 |
| 3. | Ca | CaCl ₂ T=1мг/мл | 1:6 ⁰⁰ | 9.35 | 0.5 |
| 4. | Mg | Mg(NO ₃) ₂ T=1мг/мл | 1:1 ⁰⁰⁰ | 10.19 | 1.9 |
| 5. | Mn | MnCl ₂ T=10000 | 1:5 ⁰⁰⁰ | 10.18 | 1.8 |
| 6. | Pb | Pb(NO ₃) ₂ T=1000 | 1:100 | 10.45 | 4.5 |
| 7. | Ni | Ni(NO ₃) ₂ T=1000 | 1:100 | 10.30 | 3.0 |
| 8. | Co | Co Cl ₂ T= 1мг/мл | 1:100 | 8.24 | 10 |
| 9. | Cu | CuSO ₄ T= 1мг/мл | 1:100 | 8.30 | 10 |
| 10. | Pd | Pd (NO ₃) ₂ T= 1 | 1:10 ⁰⁰⁰ | 20.0 | 50 |
| 11. | Fe | Fe SO ₄ T=1 | 1:10 ⁰⁰⁰ | 10.5 | 5 |
| 12. | C ₂ O ₄ ²⁻ | Na ₂ C ₂ O ₄ 0.5м | 1:100 | 9.91 | 1.1 |
| 13. | P ₂ O ₇ ⁴⁻ | Na ₄ P ₂ O ₇ | 1:1 ⁰⁰⁰ | 10.1 | 1.0 |
| 14. | F ⁻ | KF | 1:1 ⁰⁰⁰ | 10.5 | 5.0 |
| 15. | CO ₃ ²⁻ | Na ₂ CO ₃ | 1:5 ⁰⁰⁰ | 9.8 | 2.0 |
| 16. | Тартрат | NaC ₄ H ₄ O ₆ | 1:1 ⁰⁰⁰ | 9.7 | 3.0 |
| 17. | SO ₄ ²⁻ | Na ₂ SO ₄ | 1:1 ⁰⁰⁰ | 10.1 | 1.0 |
| 18. | J ⁻ | KJ | 1:5 ⁰⁰⁰ | 10.2 | 2.0 |
| 19. | SO ₃ ²⁻ | Na ₂ SO ₃ | 1:10 ⁰⁰⁰ | 10.4 | 4. |

- **Определения цинка в модельных смесях**

➤ Разработанная методика определения цинка с МАФДА проверена при анализе модельных смесей, имитирующих реальные образцы, с добавлением маскирующих веществ. Результаты измерений и их метрологические данные приведены в таблице 15.

Таблица 15. Определение ионов цинка в модельных образцах воды
($n=3$, $p=0.95$)

| № | Состав смеси | Введе НО ЦИН ка МКГ | A | Найден о ЦИН ка МКГ | S | $S_r \cdot 10^{-2}$ |
|----|----------------------------------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------|
| 1. | Fe(50)+Cu(50)+ Co(50)+Zn(10) | 10.0 | 0.426 | 9.7 | 0.019 | 0.225 |
| 2. | Pb(100)+Cu(50)+ Co(50)+Zn(20) | 20 | 0.92 | 20.1 | 0.036 | 0.184 |

Данные таблицы 15 показывают, что результаты определения цинка в модельных образцах воды пригодны для определения данного металла в реальных объектах.

Определения цинка в реальных объектах воды

- Разработанный фотометрический метод определения цинка с реагентом МАФДА оказался достаточно чувствительным и высокоизбирательным. Поэтому провели анализ природных и сточных вод на содержание в нем цинка.
- Методика определения. В раствор содержащий 25.0 мл пробы вводят буферную смесь с $\text{pH}=4.5$ затем добавляют азокраситель и снимают оптическую плотность при $\lambda=540\text{nm}$. По оптической плотности с использованием градуировочной зависимости, построенной в тех же условиях, рассчитывают содержание цинка в анализируемой пробе. Результаты определения содержания цинка реагентом МАФДА, разработанной фотометрическим методом представлены в таб.16 .

Определения цинка в реальных объектах воды

- Результаты фотометрического определения содержания цинка в различных водах
 $Zn=10\text{мкг}$ ($n=4-5$, $p=0.95$)

| № | Объект анализа | Найдено цинка | S | S _r |
|----|----------------|---------------|------|----------------|
| 1. | Водопроводная | 9.82 | 0.24 | 0.025 |
| 2. | Сточная | 10.4 | 0.37 | 0.036 |
| 3. | Поверхностная | 10.2 | 0.29 | 0.028 |

Но основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что изучений реагент весьма перспективен для аналитического определения, а также для очистки воды от ионов цинка.

ВЫВОДЫ:

- Установлены оптимальные условия комплексообразования цинка с МАФДА, такие как максимальное светопоглощение комплекса (540нм), кислотность раствора (ацетатный раствор с $\text{pH}=4.5$), устойчивость комплекса с времени (5-30 мин) и интервал подчинение закону Бера.
- По полученным данным видно, что порядок сливания компонентов Zn^+ МАФДА+буфер имеет максимальный аналитический сигнал. Мольные отношения в комплексе цинка с МАФДА равны 1:1 что вновь подтверждает вышеполученные данные.
- Изучено мешающее влияние посторонних ионов на определение цинка с помощью МАФДА. Определению цинка не мешают большие количества ионов кальция, магния, бария, стронция, алюминия, никеля, железа, марганца и другие, а также анионы тартрат, пирофосфат, фторид, йодид, сульфат и др.
- Разработана методика определения цинка в различных объектах окружающей среды в частности: природных и сточных водах.

«В мире нет вредных веществ, но есть вредное количество»



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ

Аналитическая химия

Мир
химических
исследований
не ограничен,
познание мира
возрастает с
познанием
науки химии



Химия - страна чудес

«Широко распространяет
химия руки свои в дела
человеческие»

М. В. Ломоносов



«Химия-это область чудес, в ней
скрыто счастье человечества»

М. Горький