

ТВЕРДОФАЗНИЙ АНАЛІТИЧНИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВІСМУТУ (III) ТА МОЛІБДЕНУ (VI) У ВИГЛЯДІ ТІОЦІАНАТНИХ КОМПЛЕКСІВ

Вивчено взаємодію тіоціанатних комплексів бісмуту та молібдену з іммобілізованим на силікагелі хлоридом тринілоктадециламонію. Розроблено методики сорбційно-спектроскопічного та візуально-тестового визначення Ві (III) та Мо (VI) в інтервалі концентрацій відповідно 5,2—520 і 2,4—240 мкг/проба. Методики апробовано на морській солі та лікарських препаратах “Вікаїр”, “Мультиабс” та “Вітрум Центури”.

Актуальною задачею сучасної аналітичної хімії в умовах погіршення екологічного стану навколишнього середовища є розробка простих, дешевих, експресних і водночас надійних та селективних методів контролю вмісту важких та біометалів в різних об'єктах. Перспективними в цьому плані є сорбційні методи із застосуванням модифікованих силікагелів, що дозволяють поєднувати операції концентрування та спектроскопічного визначення іонів металів безпосередньо у фазі концентрату [1—3]. Ці особливості можна застосувати для розробки експресних візуально-тестових методів контролю вмісту металів безпосередньо на місці відбору проб.

Аналіз даних літератури свідчить, що існує обмаль тестових методів визначення бісмуту (III) та молібдену (VI) в природних об'єктах [4—7]. В той же час гранично допустима концентрація іона Ві (III) в природних водах складає 0,1 мг/л [8], що свідчить про токсичність його сполук і зумовлює необхідність надійного контролю його вмісту. Молібден є важливим мікроелементом, малі кількості якого каталізують біологічні процеси, а високі концентрації накопичуються в організмі. Гранично допустима концентрація молібдену для питної води становить 0,07 мг/л [9], а для природної — 0,5 мг/л [10].

Метою даної роботи було дослідження сорбції тіоціанатних комплексів бісмуту та молібдену силікагелем, модифікованим хлоридом тринілоктадециламонію (I) та розробка сорбційно-спектроскопічних та візуально-тестових методик визначення Ві (III) та Мо (VI).

В роботі використовували силікагель Chemapol L40/100, модифікований I ($1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г), як описано в [11]. Воду очищали відповідно до рекомендацій [12]. Сорбент послідовно промивали насиченим розчином NaCl в присутності $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і бідистильованою водою до негативної

реакції на Cl^- -іони. Сушили на повітрі, а потім у сушильній шафі за температури 353 ± 1 К. В роботі використовували $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ос. ч.), NaSCN , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 , тіосечовину та аскорбінову кислоту (х. ч.). Вихідні розчини реагентів готували за наважкою [13], менш концентровані розчини готували з вихідних розведень бідистильованою водою безпосередньо перед експериментом. Рівноважні концентрації металів визначали, вимірюючи поглинання розчинів на КФК-2. Спектри дифузного відбиття (СДВ) реєстрували спектрофотометром “Specord M-40”. Кислотність розчинів контролювали іонміром ЕВ-74. Функцію Гуревича-Кубелки-Мунка розраховували за формулою $F(R) = (1-R)^2/2R$, де R — коефіцієнт дифузного відбиття сорбентів.

Сорбцію тіоціанатних комплексів бісмуту (III) та молібдену (VI) проводили в статичних умовах шляхом перемішування магнітною мішалкою 0,1 г силікагелю, модифікованого I, з 25 мл водних розчинів, що містили оптимальні кількості реагентів, протягом 1 хв у випадку Мо (VI) та 20 хв для Ві (III). Сорбент відділяли декантацією, висушували і вимірювали СДВ. Залишкову концентрацію металів у розчині визначали за забарвленням тіоціанатних комплексів бісмуту (III) та молібдену (VI) при $\lambda = 315$ нм та $\lambda = 440$ нм відповідно. Розчин порівняння містив усі реагенти, крім металів. Концентрацію Ві (III) та Мо (VI) визначали за градувальними графіками з використанням стандартних розчинів. Рівняння градувальних графіків мають вигляд:

$$\Delta A = 0,464C(\text{Ві(III)}, 10^{-5}, \text{ моль/л}) - 0,021,$$

$$\Delta A = 0,287C(\text{Мо(VI)}, 10^{-5}, \text{ моль/л}) + 0,014.$$

Величину сорбції тіоціанатних комплексів металів (a , моль/г) розраховували за формулою:

$$a = (C - [C']) V/m,$$

де C і $[C]$ — вихідна та рівноважна концентрація металу в розчині; V — об'єм розчину, л; m — маса сорбенту, г.

Дослідження залежності величини сорбції тіоціанатного комплексу Bi (III) від кислотності розчину показало, що за $\text{pH}=1,3\text{--}1,8$ величина сорбції складає $\geq 90\%$. При більших значеннях pH Bi (III) гідролізує [14], а при підвищенні кислотності розчину відбувається суттєва десорбція I з поверхні силікагелю. Оптимальною для визначення Mo (VI) виявилась концентрація сірчаної кислоти $0,2$ моль/л, при цьому ступінь сорбції сягає 97% .

Дослідження кінетики сорбції свідчить, що в оптимальних умовах рівновага в системі встановлюється протягом 20 хв для Bi (III) та за 1 хв для Mo (VI) .

Ізотерми сорбції тіоціанатних комплексів металів наведені на рис. Видно, що вони відносяться до H-типу і формально можуть бути лінеаризовані в координатах $[C]/a - [C]$ в інтервалі концентрацій бісмуту (III) $(0,02\text{--}4,0) \cdot 10^{-4}$ моль/л та молибдену (VI) $(0,2\text{--}2,0) \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Максимальна ємність сорбенту складає, a_{max} , 10^{-5} , моль/г: $2,8$ за Bi (III) та $2,9$ за Mo (VI) . Умовні константи сорбції дорівнюють, k , 10^4 , л/моль: $6,2$ та $51,3$ для бісмуту (III) та молибдену (VI) відповідно. Коефіцієнти кореляції r становлять $0,999$.

Вивчення залежності ступеня вилучення бісмуту та молибдену від об'єму розчину і маси сорбенту показало, що максимальний коефіцієнт концентрування дорівнює 250 мл/г ($V = 25$ мл, $m = 0,1$ г).

На основі проведених досліджень були розроблені сорбційно-спектроскопічні методики та кольорові шкали для візуально-тестового визначення бісмуту (III) та молибдену (VI).

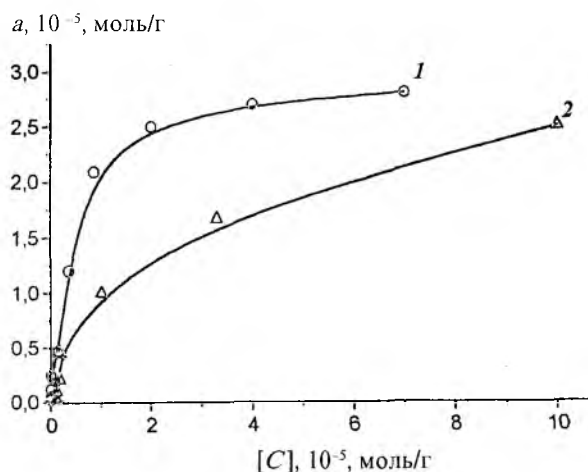


Рис. 1. Ізотерми сорбції тіоціанатних комплексів бісмуту (1) та молибдену (2) ($V = 25$ мл, $m_{\text{г}} = 0,1$ г, $T = 293 \pm 1$ К)

Градувальні графіки, одержані методом СДВ, лінійні в інтервалі концентрацій $(1\text{--}50) \cdot 10^{-6}$ моль/л і описуються рівняннями:

$$\Delta D_{390} = 0,204 \cdot C(\text{Bi (III)}, 10^{-5}, \text{моль/л}) + 0,009;$$

$$\Delta(R)_{460} = 4,45C(\text{Mo (VI)}, 10^{-5}, \text{моль/л}) + 0,95.$$

Межі визначення складають: $5,2$ мкг Bi (III) та $1,6$ мкг Mo (VI) (при об'ємі проби 25 мл).

Визначенню Bi (III) не заважають Cu (II) та Co (II) в рівних концентраціях, а заважаючий вплив 100 -кратної кількості Fe (III) усували відновленням його аскорбіновою кислотою. Визначенню молибдену не заважають 100 -кратні кількості Cu (II) та Fe (III) .

Визначення Bi (III) методом СДВ. Пробу об'ємом < 20 мл з вмістом Bi (III) $(1\text{--}50) \cdot 10^{-6}$ моль/л підкислювали сірчаною кислотою до $\text{pH}=1,5$, додавали $2,5$ мл 50% розчину тіоціанату натрію та 2 мл 2% розчину аскорбінової кислоти; доводили загальний об'єм до 25 мл та перемішували мішалкою з $0,1$ г силікагелю, модифікованого I , протягом 20 хв. Сорбент відділяли від розчину декантацією, висушували на повітрі, а потім у сушильній шафі при 353 ± 1 К та вимірювали коефіцієнт дифузного відбиття при $\lambda = 390$ нм. Концентрацію Bi (III) визначали за градувальним графіком.

Визначення Mo (VI) методом СДВ. До проби об'ємом < 10 мл з вмістом Mo (VI) $(1\text{--}50) \cdot 10^{-6}$ моль/л додавали 5 мл $1,0$ М сірчаної кислоти, 2 мл 2% розчину сульфату купруму, 5 мл 10% розчину тіосечовини відповідно до методики [14]. Розчин перемішували і через 10 хв додавали $2,5$ мл 50% розчину тіоціанату натрію та доводили загальний об'єм до 25 мл. Одержаний розчин перемішували з $0,1$ г силікагелю, модифікованого I , протягом 1 хв. Сорбент відділяли від розчину декантацією, висушували на повітрі а потім у сушильній шафі при 353 ± 1 К та вимірювали коефіцієнт дифузного відбиття при $\gamma = 460$ нм. Концентрацію Mo (VI) визначали за градувальним графіком.

Кольорова шкала для візуально-тестового визначення Bi (III) . Стандартні розчини $V = 25$ мл з вмістом Bi (III) $5,2; 26; 104; 261; 522$ мкг перемішували з $0,1$ г силікагелю, модифікованого I , протягом 20 хв. Сорбент обробляли як вказано вище. Межа визначення Bi (III) складає $5,2$ мкг/проба ($V_{\text{проби}} < 20$ мл).

Кольорова шкала для візуально-тестового визначення Mo (VI) . Стандартні розчини $V = 25$ мл з вмістом Mo (VI) $2,4; 4,8; 11; 24; 48; 112; 240$ мкг перемішували з $0,1$ г силікагелю, модифікованого I , протягом 1 хв. Сорбент обробляли як вказано вище. Межа визначення Mo (VI) складає $2,4$ мкг/проба ($V_{\text{проби}} < 10$ мл). Шкала стійка більше 6 місяців.

Таблиця

Результати визначення бісмуту (III) та молібдену (VI) візуально-тестовим методом (n=3, P=0,95)

Визначуваний метал	Об'єкт аналізу	Вміст металу, мкг	Знайдено $x \pm \Delta x$, мкг
Mo (VI)	Морська сіль	11*	14 ± 3
		24*	30 ± 7
		48*	60 ± 14
Таблетки:			
Mo (VI)	«Вітрум Центурі»	250	300 ± 75
Mo (VI)	«Мультитабс»	25	24 ± 6
Bi (III)	«Вікаір»	—	$(170 \pm 30) \cdot 10^3$ $(172 \pm 2) \cdot 10^3$ **

* Додавки Mo (VI).

** Знайдено титриметричним методом [15].

Для оцінки можливості використання запропонованого реагента для визначення Mo (VI) в морській солі (або воді) вивчено вплив хлориду натрію на сорбцію. Встановлено, що хлорид-іони при концентрації $\leq 1,0$ моль/л практично не впливають на ступінь вилучення молібдену.

Визначення добавок молібдену (VI) в морській солі візуально-тестовим методом. Наважку морської солі (8,4225 г) розчиняли в 20 мл бідистильованої води, переносили в мірну колбу на 50 мл і доводили водою до мітки. Один мл такого розчину містив 0,1 мкг молібдену (VI).

У 10 мл розчину вводили добавки (11, 24, 48 мкг) Mo(VI) і всі реагенти за методикою. Сорбент обробляли як вказано вище. Вміст молібдену в морській солі знаходили, порівнюючи забарвлення сорбентів із стандартною кольоровою шкалою.

Визначення молібдену (VI) в полівітамінних препаратах «Мультитабс» та «Вітрум Центурі». Одну таблетку препарату розтирали в агатовій ступці, розчиняли в 20 мл бідистильованої води, нагрівали на водяній бані до 313 ± 1 К і збовтували протягом 5 хв. Після охолодження розчин фільтрували у мірну колбу на 50 мл, промивали осад три рази, збирали промивні води і доводили об'єм до мітки.

В мірну колбу на 25 мл відбирали аліквотну частину (5 мл) отриманого розчину, додавали реагенти та обробляли сорбенти, як вказано вище.

Визначення бісмуту (III) в лікарському препараті «Вікаїр». Одну таблетку препарату «Вікаїр» розтирали в агатовій ступці. Наважку препарату масою 0,010 г розчиняли в 1 мл розведеної сірчаної кислоти (1 : 1), розчин фільтрували у мірну колбу на 50 мл, промивали осад три рази, збирали промивні води і доводили об'єм до мітки. В мірну колбу на 25 мл відбирали 1 мл отриманого розчину, додавали реагенти та обробляли сорбенти, як вказано вище.

Результати визначення Bi (III) та Mo (VI) в морській солі та лікарських препаратах «Вікаїр», «Мультитабс» та «Вітрум Центурі» наведені в таблиці.

Для перевірки метрологічних характеристик розроблених візуально-тестових методик визначення Bi (III) та Mo (VI) були проаналізовані стандартні розчини. Результати показали, що методики характеризуються задовільною правильністю та повторюваністю.

Видно, що твердофазний реагент на основі іммобілізованого на поверхні силікагелю хлориду тринілоктадециламонію цілком придатний для сорбційно-спектроскопічного та візуально-тестового визначення $\geq 5,2$ мкг/проба Bi (III) та $\geq 2,4$ мкг/проба Mo (VI). Реагент може бути запропонований також для визначення вказаних елементів у водах різних категорій при їх вмісті на рівні і нижче ГДК.

Робота виконана при частковій підтримці Державного наукового фонду фундаментальних досліджень (грант N Ф4/1653—97).

1. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г. В. Лисичкина.— М., 1986.
2. Запорожец О. А., Гавер О. М., Сухан В. В. // Успехи химии.— 1997.— Т. 66, № 7.— С. 702.
3. Саввин С. Б., Дедкова В. П., Швоева О. П. // Успехи химии.— 2000.— Т. 69, № 3.— С. 203.
4. Запорожец О. А., Зинченко Н. М., Наджафова О. Ю., Сухан В. В. // Химия и технология воды.— 1995.— Т. 17, № 6.— С. 588.
5. Дедкова В. П., Швоева О. П., Саввин С. Б. // В кн. XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тез. докл.— 1998.— Т. 3.— С. 158.
6. Лысенко Е. Н., Набиванец В. И., Горлач В. Ф., Сухан В. В. // Укр. хим. журн.— 2000.— Т. 66, № 4.— С. 94.
7. Запорожець О. А., Кеда Т. Є., Цюкало Л. Є., Сухан В. В. // Тез. доп. Всеукраїнської конференції з аналітичної хімії, присвяченої 100-річчю від дня народження проф. М. П. Комаря.— 2000.— С. 282.
8. Государственный комитет СССР по охране природы. Правила охраны поверхностных вод (типовое положение).— Введ. 01.03.91.
9. Фомин Г. С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник.— М., 1995.
10. Дмитрик М. Т., Казнина Н. И. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде.— М., 1976.
11. Запорожец О. А., Наджафова О. Ю., Зубенко О. И., Ищенко В. Б., Трачевский В. В., Сухан В. В. // Укр. хим. журн.— 1995.— Т. 61, № 9.— С. 64.
12. Методы анализа чистых химических реактивов.— М., 1984.
13. Коростылев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ.— М., 1964.
14. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод.— М., 1984.
15. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии.— М., 1975.

*Verba V. V., Zaporozhets O. A., Sukhan V. V.,
Kravchenko S. M., Grushko I. O.*

SOLID-PHASE ANALYTICAL REAGENT FOR BISMUTH (III) AND MOLYBDENUM (VI) DETERMINATION AS THIOCYANATE COMPLEXES

The interaction between thiocyanate complexes of bismuth (III) and molybdenum (VI) with trinyloctadecylammonium chloride immobilized on the silica surface has been studied. The sorption-spectroscopic and visual test methods of Bi (III) and Mo (VI) determination in the range of 5,2—520 and 2,4—240 µg per sample were developed. The test methods for determination of above-mentioned elements in sea salt and drugs namely "Vicaïrum", "Multitabs", "Vitrum Centuri" were approved.