

*Верба В. В., Запорожець О. А., Сухан В. В.*

## ЗАСТОСУВАННЯ ІММОБІЛІЗОВАНИХ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ ЧАС ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ $\text{Cr(VI)}$ ТА $\text{Mn(VII)}$

*Вивчено взаємодію іонів  $\text{Cr(VI)}$  та  $\text{Mn(VII)}$  з іммобілізованими на силікагелі довголанцюговими ЧАС: хлоридом додециламіноетил- $\beta$ -тридециламонію і хлоридом тринілоктадециламонію. Розроблено методики сорбційно-спектроскопічного та візуально-тестового визначення хрому (VI) та марганцу (VII) в інтервалі концентрацій відповідно 13-260 і 6,9-276 мкг/проба.*

Дедалі більшого поширення в аналітичній практиці набувають методи та засоби аналізу, які вирізняються високою чутливістю і вибірковістю поряд з простотою, експресністю, дешевизною і придатністю до застосування у «польових» умовах [1, 2]. Серед методів, що відповідають таким вимогам, чільне місце належить тест-методам на основі адсорбційно закріплених на кремнеземах органічних сполук [1]. Такі сорбенти легко отримати, регенерувати, вони екологічно безпечні та за своїми хіміко-аналітичними властивостями не поступаються ковалентно модифікованим. Високодисперсні кремнеземи, модифіковані високомолекулярними четвертинними амонієвими солями (ЧАС), що є ефективними екстрагентами іонів металів, запропоновані для вилучення, концентрування та визначення аніонних комплексів металів методами спектроскопії дифузного відбиття та візуально-тестовими [3-6].

Елементами, вміст яких в об'єктах довкілля регламентується, є хром і марганець. Існуючі тест-

методи визначення  $\text{Cr}$  та  $\text{Mn}$  [7-13] не вирізняються високою чутливістю, трудомісткі, а у ряді випадків потребують застосування складних індикаторних сумішей.

Метою нашої роботи було дослідження сорбції оксоаніонів  $\text{Cr(VI)}$  і  $\text{Mn(VII)}$  силікагелем, модифікованим хлоридом додециламіноетил- $\beta$ -тридециламонію (ДДАТД) та хлоридом тринілоктадециламонію (ТНОДА) відповідно та розробка сорбційно-спектроскопічних і візуально-тестових методик їх визначення.

У роботі використовували силікагель Chema-por L 40/100, що був модифікований ДДАТД (ДДАТД-СГ) та ТНОДА (ТНОДА-СГ) з ємністю за ЧАС  $1,2 \cdot 10^4$  моль/г, як описано в [14]. Воду очищали відповідно до рекомендацій [15]. Сорбент послідовно промивали насиченим розчином  $\text{NaCl}$  у присутності  $\text{Na}_2\text{S}_{203}$  і бідистильованою водою до негативної реакції на  $\text{Cr}$ -іони. Сушили на повітрі, а потім у сушильній шафі при температурі  $353 \pm 1$  К. Розчин  $\text{Mn(VII)}$  готували розчиненням стандарт-титру  $\text{KMnO}_4$  у

бідистильованій воді з подальшим встановленням точної концентрації титриметричним методом [16]. У роботі використовували  $K_2Cr_2O_7$ ,  $H_2SO_4$ ,  $KOH$  (х. ч.) та боратний буферний розчин з  $pH = 9,18$ , який готували з фіксаналу. Вихідні розчини реагентів готували за наважкою [17], менш концентровані розчини отримували з вихідних розведень бідистильованою водою безпосередньо перед експериментом. Спектри поглинання сорбентів реєстрували КФК-3, а спектри дифузного відбиття (СДВ) спектрофотометром «Сресорд М-40». Кислотність розчинів контролювали іономіром ЕВ-74. Функцію Гуревича - Кубелки - Мунка розраховували за формулою  $F(R) = (1 - R)^2/2R$ , де  $R$  - коефіцієнт дифузного відбиття сорбентів.

Сорбцію оксоаніонів  $Cr(VI)$  та  $Mn(VII)$  проводили у статичних умовах шляхом перемішування магнітною мішалкою наважки силікагелю, модифікованого ЧАС, з 25-250 мл водних розчинів, що мали певне значення  $pH$ , протягом 10-20 хв. Сорбент відділяли декантацією і вимірювали СДВ чи спектри поглинання або порівнювали забарвлення сорбенту із стандартними кольоровими шкалами. Залишкову концентрацію металів у розчині визначали, вимірюючи їх власне поглинання на КФК-3 при 364 нм ( $Cr$ ) та 540 нм ( $Mn$ ) відносно контрольного дослід. Концентрацію  $Cr(VI)$  та  $Mn(VII)$  визначали за градувальними графіками з використанням стандартних розчинів. Рівняння градувальних графіків мають вигляд:

$$\Delta A = 1,64C_{Cr(VI)} \text{ (мкмоль/л),}$$

$$\Delta A = 1,0C_{Mn(VII)} \text{ (мкмоль/л).}$$

Величину сорбції оксоаніонів металів ( $a$ , моль/г) розраховували за формулою:

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

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

Дослідження залежності величини сорбції іонів  $Cr(VI)$  і  $Mn(VII)$  від кислотності розчинів показало, що кількісна сорбція (~ 85 %) спостерігається у широкому інтервалі  $pH$ : 3-7 - для хрому та 1,0-9,5 - для мангану.

Дослідження кінетики сорбції свідчить, що в оптимальних умовах рівновага встановлюється упродовж 20 хв - для  $Cr(VI)$  та 10 хв - для  $Mn(VII)$ .

Ізотерми сорбції оксоаніонів металів наведено на рис. 1. Видно, що вони належать до S-типу.

Вивчення залежності ступеня вилучення хрому та мангану від об'єму розчину і маси сорбенту показало, що максимальний коефіцієнт концентрування дорівнює 450 мл/г ( $V = 25$  мл,

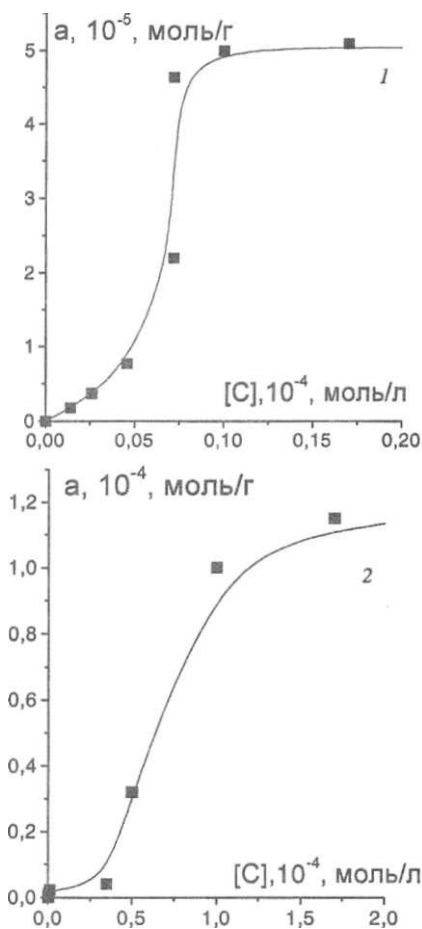


Рис. 1. Ізотерми  $Cr(VI)$  (1) та  $Mn(VII)$  (2) на 4AC-CX ( $V = 25$  мл;  $m = 0,05$  (1);  $0,10$  (2) г;  $pH = 5,8$  (1);  $9,18$  (2);  $T = 293 \pm 1$  К)

$\eta = 0,05$  г) для  $Cr(VI)$  та 2000 мл/г ( $V = 50$  мл,  $m = 0,02$  г) для  $Mn(VII)$ .

На основі проведених досліджень було розроблено сорбційно-спектроскопічні методики та кольорові шкали для візуально-тестового визначення хрому (VI) та мангану (VII). Градувальні графіки лінійні в інтервалі концентрацій  $(5 - 50) \cdot 10^{-6}$  моль/л і описуються рівняннями:

$$\Delta F(R)^{365} = 0,61C \text{ (Cr(VI), мкмоль/л) - } 0,04,$$

$$\Delta A_{550} = 0,02C \text{ (Mn(VII), мкмоль/л) + } 0,23.$$

Межі виявлення становлять 13 мкг  $Cr(VI)$  та 6,9 мкг  $Mn(VII)$  (при об'ємі проби 25 мл).

Визначенню  $Cr(VI)$  та  $Mn(VII)$  у концентраціях  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л не заважають  $Cr^{3+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  в кількостях, які містяться у природних водах, а також кратні кількості  $Ba^{2+}$  (1),  $VO_3^-$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$  (0,1).

**Визначення  $Mn(VII)$ .** До проби об'ємом 25 мл з вмістом  $Mn(VII)$   $(5 - 100) \cdot 10^{-6}$  моль/л додавали 1,25 мл буферного розчину з  $pH = 9,8$  та перемішували магнітною мішалкою з 0,2 г ТНОДА-СГ упродовж 10 хв. Сорбент відділяли

від розчину декантацією та вимірювали світлопоглинання при  $\lambda = 550$  нм. Концентрацію Mn(VII) визначали за градувальним графіком.

Кольорову шкалу для візуально-тестового визначення Mn(VII) готували наступним чином: стандартні розчини Mn(VII) ( $V = 25$  мл) з вмістом 2,75; 6,9; 14; 28; 69; 138; 276 мкг перемішували з 0,02 г ТНОДА-СГ упродовж 10 хв. Далі сорбент обробляли, як вказано вище.

**Визначення Cr(VI).** Пробу об'ємом 25 мл з рН = 5,8 та вмістом Cr(VI)  $(5 - 50) \cdot 10^{-6}$  моль/л перемішували магнітною мішалкою з 0,05 г ДДАТД-СГ упродовж 20 хв. Сорбент відділяли від розчину декантацією, висушували на повітрі, а потім у сушильній шафі при  $353 \pm 1$  К та вимірювали коефіцієнт дифузного відбиття при  $\lambda = 365$  нм. Концентрацію Cr(VI) визначали за градувальним графіком.

Кольорову шкалу для візуально-тестового визначення Cr(VI) готували наступним чином: стандартні розчини Cr(VI) ( $V = 25$  мл) з вмістом 13; 26;

52; 130; 260 мкг перемішували з 0,05 г ДДАТД-СГ упродовж 20 хв. Далі сорбент обробляли, як вказано вище. Шкала стійка понад 2 місяці.

Розроблену методику було апробовано на реальному об'єкті.

**Визначення хрому (VI) у стічній воді гальванічного цеху Роменського заводу поліграфічних машин.** Пробу стічної води об'ємом 25 мл з рН = 5,8 аналізували тест-методом. Вміст хрому (VI) визначали, порівнюючи забарвлення сорбенту із стандартною кольоровою шкалою. Було знайдено  $1,6 \pm 0,5$  мг/л хрому. Правильність методики перевірено титриметричним методом [18], знайдено  $1,2 \pm 0,06$  мг/л Cr(VI).

Таким чином, твердофазні реагенти на основі іммобілізованих високомолекулярних ЧАС - хлоридів додециламіноетил- $\beta$ -тридециламмонію та триноніламонію придатні для сорбційно-спектроскопічного та візуально-тестового методу визначення  $> 13$  мкг/проба Cr(VI) та  $> 6,9$  мкг/проба Mn(VII) у розчині.

1. Запорожець О. А., Гавер О. М., Сухан В. В. // Успехи химии, - 1997. - Т. 66. - № 7. - С. 702.
2. Амелин В. Г. // Журн. аналит. химии. - 2000. - Т. 55. - № 9. - С. 902.
3. Zaporozhets O. A., Nadzhafova O. Yu., Zubenko A. I. and Sukhan V. V. // Talanta. - 1994. - V. 41. - N 12. - P. 2067-2071.
4. Запорожець О. А., Зинченко Н. М., Наджафова О. Ю., Сухан В. В. // Химия и технология воды, - 1995. - Т. 17. - № 6. - С. 588-591.
5. Спосіб тестового визначення заліза (III) у воді: Пат. 35725А України - Заяв. 19.03.1998; Опубл. 16.04.2001. Бюл. № 3.
6. Спосіб сорбційно-спектрофотометричного визначення заліза (III) у воді: Пат. 39785А України - Заяв. 19.03.1998; Опубл. 15.06.2001. Бюл. № 5.
7. Саввин С. Б., Трутнева Л. М., Швоева О. П. // Журн. аналит. химии. - 1993. - Т. 48. - № 3. - С. 502.
8. Швоева О. П., Дедкова В. П., Саввин С. Б. // Журн. аналит. химии. - 2001. - Т. 56. - № 3. - С. 287.
9. Арзамасцев А. П., Зрелова Л. В., Михалев А. С., Зрелое В. Н. // Всерос. симп. по химии поверхности, адсорбции и хроматографии к 90-летию со дня рождения А. В. Ки-

- силева (Москва, 12-16 апр., 1999); SCAC99: Прогр. Тез. докл. - М., 1999. - С. 233.
10. Дмитриенко С. Г., Золотое Ю. А., Косырева О. А., Гунов В. К., Фролова Е. С. Пат. 1803837 Россия; Заявл. 29.11.90.
11. Baumer W., Schmitt D., Stein A. Pat. 2111366 Germany; Заявл. 10.03.1971.
12. Гудзенко Л. В., Панталер Р. П., Аераменко Л. И., Бланк А. Б. // Журн. аналит. химии. - 1996. - Т. 51. - № 9. - С. 993.
13. Schnelltests zur Wasseranalyse: Microquant. Baden W. «GIT», 1984, Suppl. N 1, 44-45 (РЖХим, 1984, 19Г252).
14. Запорожець О. А., Наджафова О. Ю., Зубенко О. І., Іщенко В. Б., Трачевський В. В., Сухан В. В. // Укр. хім. журн. - 1995. - Т. 61. - № 9. - С. 64.
15. Методы анализа чистых химических реактивов. - М.: Химия, 1984. - 280 с.
16. Бабко А. К., Пятницький І. В. Кількісний аналіз. - К.: Вища школа, 1974 - 352 с.
17. Коростылев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ - М.: Наука, 1964 - 399 с.
18. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. - М.: Химия, 1984. - 448 с.

V. V. Verba, O. A. Zaporozhets, V. V. Sukhan

## APPLICATION OF IMMOBILIZED HIGH MOLECULAR WEIGHT QAS FOR PRECONCENTRATION AND DETERMINATION OF Cr(VI) AND Mn(VII)

*The interaction of Cr(VI) and Mn(VII) with immobilized on the silica surface high molecular weight QAS didecylaminoethyl- $\beta$ -tridecylammonium chloride and triononyloctadecylammonium chloride was studied. The sorption-spectroscopic and visual-test methods of Cr(VI) and Mn(VII) determination in the concentration range of 13-260 and 6,9-276 mg per sample were developed.*