

Запорожець О. А., Іщенко М. В., Сучова К. О.

СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Cd (II) ІММОБІЛІЗОВАНИМ НА СИЛІКАГЕЛІ БРОМБЕНЗТІАЗО

Досліджено сорбцію бромбензтіазо на немодифікованому силікагелі та встановлено оптимальні умови взаємодії кадмію (II) з іммобілізованим реагентом. Розроблено твердофазний реагент на основі бромбензтіазо, нековалентно закріпленого на поверхні силікагелю, для сорбційно-спектроскопичного і візуального тест-визначення кадмію (II) у природних водах та кухонній солі з межею виявлення 2 мкг/дм³ та 5·10⁻⁶% відповідно.

Сполуки кадмію належать до небезпечних забруднювачів довкілля [1]. Причому вміст найбільш небезпечних «лабільних» форм металу у природних водах може досягати 60% від загального його вмісту [2]. Для визначення кадмію використовують спектроскопічні методи з попереднім екстракційним концентруванням [3]. Основним недоліком такого підходу є застосування токсичних органічних розчинників. Тому розробка простих і водночас чутливих, вибіркових і екобезпечних тест-методів визначення мікрокількостей кадмію є актуальним завданням сучасної аналітичної хімії.

Останнім часом дедалі більшого розвитку набувають методи, що поєднують сорбційне концентрування елементів із наступним їх детектуванням у фазі концентрату. Це методи спектроскопії дифузійного відбиття, твердофазної спектроскопії та візуальні тест-методи [4–7]. Найбільша чутливість і вибірковість досягається при застосуванні сорбентів, модифікованих специфічними аналітичними реагентами. На основі бромбензтіазо (1,6-(бром-2-бензтіазолілазо)-2-нафтол, ББТ), закріпленого у фазі ксерогелю, розроблено індикаторні порошки та індикаторні трубки для визначення ≥ 10 ГДК Cd (II) у різних аналітичних об'єктах [8]. Утім чутливість методик не дає змоги визначити кадмію (II) у водах при його вмісті на рівні ГДК. Відомо [6], що більш високі коефіцієнти концентрування досягаються при застосуванні індикаторних порошоків на основі адсорбованих на кремнеземах аналітичних реагентів.

Метою цієї роботи є розробка твердофазного реагенту на основі ББТ, нековалентно закріпленого на поверхні СГ, для сорбційно-спектроскопичного і візуального тест-визначення кадмію (II) у природних водах.

У роботі використовували: силікагель Merck 60 ($S = 490$ м²/г, $d_{cp} = 6$ нм), ББТ, нітратну, хлоридну кислоти, натрію гідроксид, хлороформ, гексан, ацетон, кваліфікації «х.ч.» без додаткової очистки. Воду очищали згідно з рекомендаціями [9]. Вихідний розчин кадмію (II) готували розчиненням точної наважки металічного кадмію (99,9%) у нітратній кислоті (1:1). Хлороформно-гексанові розчини ББТ готували розчиненням відповідної наважки препарату. Кислотність розчинів контролювали скляним електродом за допомогою рН-метра рН 340. Спектри поглинання розчинів реєстрували із застосуванням спектрофотометра Specord M40. Спектри поглинання сорбентів у тонкому шарі реєстрували методом твердофазної спектроскопії [10] із застосуванням КФК-3. Вимірювання проводили за методом гетерохроматичної екстраполяції при двох довжинах хвиль. Як аналітичний сигнал використовували: $\Delta A = \Delta A_{MR} - \Delta A_R$, де $\Delta A_{MR} = A_{MR}^{620} - A_{MR}^{880}$; $\Delta A_R = A_R^{620} - A_R^{880}$. Рівноважну концентрацію ББТ визначали фотометрично за власним поглинанням ($\lambda = 490$ нм). Рівноважну концентрацію кадмію (II) визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії із полуменевою атомізацією ($\lambda = 283,3$ нм, спектральна щільність 0,5 нм).

Сорбцію ББТ на СГ та Cd (II) на СГ, модифікованому ББТ (СГ1), здійснювали у статичному режимі. Для цього розчин адсорбату певної концентрації об'ємом 5–100 см³ перемішували з 0,020–0,100 г сорбенту магнітною мішалкою з інертним якорем упродовж 1–30 хв. Модифікований сорбент відокремлювали центрифугуванням. Сорбційну ємність (a , моль/г) розраховували за формулою: $a = (C - [C]) \cdot V/m$, де C і $[C]$ – відповідно вихідна і рівноважна концентрація адсорбату в розчині, моль/дм³; V – об'єм розчину, дм³; m – маса сорбенту, г. Іммобіліза-

цію ББТ на СГ здійснювали адсорбцією з хлороформно-гексанового розчину (1:10) за статичних умов.

Досліджено сорбцію реагенту залежно від часу контакту фаз і концентрації модифікатора у розчині. За оптимальних умов сорбційна рівновага встановлюється впродовж 5 хв. Ізотерму сорбції ББТ на СГ (рис. 1, крива 1) можна віднести до НЗ типу [11] ($a_{\text{хемосорб}} = 1,8$ мкмоль/г), що свідчить про високу спорідненість ББТ із поверхнею сорбенту. Десорбція реагенту в широких межах рН водних розчинів (2–10) не перевищує 0,1%.

Було досліджено взаємодію іонів кадмію з іммобілізованим ББТ залежно від рН розчину, часу контакту фаз і концентрації металу. Встановлено, що за оптимальних умов рН $9,0 \pm 0,1$ сорбційна рівновага встановлюється впродовж 10–15 хв. Ізотерма сорбції Cd (II) на СГ1 може бути віднесена до ЛЗ типу [12] (рис. 1, крива 2). Для запобігання гідролізу сорбцію Cd (II) проводили з 0,01 моль/дм³ розчину тіосульфату натрію. За оптимальних умов коефіцієнт розподілу становить 3,0 дм³/г.

Реакція Cd (II) з іммобілізованим ББТ характеризується високою контрастністю. Гіпсохромний зсув максимуму поглинання іммобілізованого ББТ порівняно з реагентом у розчині ($\Delta\lambda = 110$ нм), очевидно, зумовлений тим, що закріплення відбувається за рахунок взаємодії нітрогену з гідроксогрупами поверхні. Спектри поглинання комплексної сполуки Cd (II) з іммобілізованим ББТ відрізняються від спектрів поглинання Cd (ББТ)₂ у розчині. Вірогідно, як і у випадку інших іммобілізованих на сорбентах ге-

терілазосполук, на поверхні утворюється комплекс із еквімолекулярним співвідношенням компонентів.

За оптимальних умов гетерофазної реакції поглинання іммобілізованого ББТ при $\lambda = 620$ нм змінюється пропорційно до концентрації кадмію у розчині (рис. 2). Макро- і мікрокомпоненти природних вод (Na, K, Ca (II), Mg (II), Al (III), Fe (III), Zn (II), Co (II), Pb (II), NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, HCO₃⁻) не перешкоджають визначенню Cd (II). Перешкоджаючий вплив до 0,1 мг/дм³ Cu (II) усували введенням у розчин суміші тіосульфату та тіосечовини (0,01 моль/дм³), а Ni (II) – додаванням 1 ммоль/дм³ диметилглюксиму. При концентрації Cu (II) у розчині > 0,1 мг/дм³ для її маскування використовували 0,01 моль/дм³ натрію цитрату.

Метрологічні характеристики розробленої методики сорбційно-спектрофотометричного визначення Cd (II) були перевірені під час аналізу імітату природної джерельної води та модельного розчину NaCl методом «введено-знайдено». Результати наведено у табл. 1. Методика характеризується задовільною правильністю та відтворюваністю. Межа виявлення для природної води і для солі становить 2 мкг/дм³ (2ГДК) і 5·10⁻⁶% (0,5 ГДК) відповідно. Твердофазний реагент стійкий у часі та придатний для отримання концентрату безпосередньо на місці відбору проби у формі, зручній для транспортування. Гетерофазна індикаторна реакція характеризується більш високою, порівняно з розчином, контрастністю, що дає змогу використовувати її для візуального тест-визначення кадмію (II).

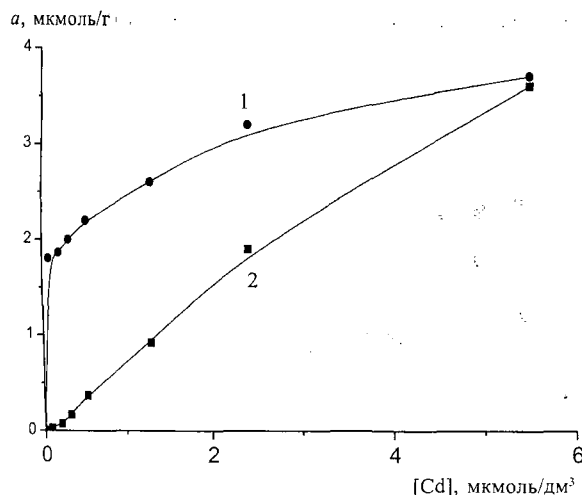


Рис. 1. Ізотерми сорбції ББТ на СГ із хлороформно-гексанового розчину (1:10) (1) і Cd (II) на СГ1 (2). $V = 10$ см³, $m = 0,020$ г, $T = 291,5$ К, рН = $9,2 \pm 0,1$ (2); $a_{\text{ББТ}} = 2,50$ мкмоль/г (2)

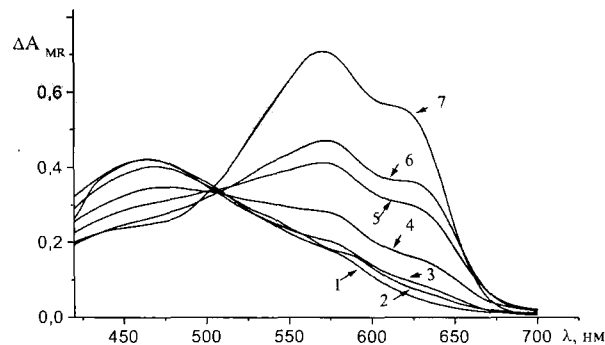


Рис. 2. Спектри поглинання СГ1, обробленого розчинами Cd (II): 0 (1); 0,1 (2); 0,25 (3); 0,4 (4); 1,0 (5) мкмоль/дм³ рН = $9,2 \pm 0,1$, $V = 50$ см³, $m = 0,1$ г, $a_{\text{ББТ}} = 1,1$ мкмоль/г, $T = 291 \pm 1$ К

Таблиця 1. Результати аналізу кухонної солі та природної води ($n = 3, P = 0,95$)

Об'єкт аналізу	V, см ³	Введено Cd, кг/дм ³	Знайдено Cd, мкг/дм ³
Вода. Модельний розчин	50	5,6	5,3 ± 0,8
Бюветна вода (парк ім. Т. Шевченка)	100	–	–
Бюветна вода (парк ім. Т. Шевченка)	100	4,0	4,4 ± 0,9
Бюветна вода (парк ім. Т. Шевченка)	100	8,0	8,2 ± 0,7
Модельний розчин NaCl**	50	1,1·10 ⁻⁵ *	(1,2 ± 0,1)·10 ⁻⁵ *

* вміст у %

** $m(\text{NaCl}) = 10 \text{ г}$

1. Химия окружающей среды. / Под ред. Дж. О. М. Бокриса.– М.: Химия, 1982. – 672 с.
2. Роева Н. Н., Ровинский Ф. Я., Кононов Э. Я. Специфические особенности поведения тяжелых металлов в различных природных средах // Журн. аналит. хим.– 1996.– Т. 51.– № 4.– С. 384–397.
3. Марченко З. Фотометрическое определение элементов.– М.: Мир, 1971.– 501 с.
4. Вода. Индикаторные системы / В. М. Островская, О. А. Запорожец, Г. К. Будников, Н. М. Чернавская; Под ред. Ю. М. Арского.– М.: ВИНТИ РАН, ЭКОНИКС, 2002.– 256 с.
5. Запорожец О. А., Гавер О. М., Сухан В. В. Имобилизованные аналитические реагенты (Обзор) // Успехи химии.– 1997.– Т. 66.– №7.– С. 702–712.
6. Jal P. K., Patel S., Mishra B. K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions // Talanta.– 2004.– Vol. 62.– P 1005–1028.
7. Золотов Ю. А., Цизин Г. И., Моросанова Е. И., Дмитриченко С. Г. Сорбиционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа // Успехи химии.– 2005.– Т. 74.– № 1.– С. 41–66.
8. Morosanova E., Velikorodny A., Zolotov Y. // Fresenius J. Anal. Chem.– 1998.– Vol. 361.– № 3.– P. 305–308.
9. Коростелев П. П. Приготовление растворов для микро-аналитических работ.– М.: Наука, 1964.– 399 с.
10. Брыкина Г. Л., Марченко Д. Ю., Шпигун О. А. Твердофазная спектрофотометрия // Журн. аналит. хим.– 1995.– Т. 50.– № 95.– С. 484–491.
11. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г. Парфита и К. Рочестера.– М.: Мир, 1986.– 488 с.

O. Zaporozhets, M. Ischenko, K. Suchova

SORPTION-SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF Cd (II) WITH BROMBENZTIAZO IMMOBILIZED ON SILICA GEL

Brombenztiazo sorption onto unmodified silica gel has been studied, and optimum conditions of cadmium (II) interaction with the immobilized reagent have been established. On the base of brombenztiazo fixed non-covalently on silica gel surface a solid-phase reagent has been developed for cadmium (II) sorption-spectrophotometric and visual test determination in natural waters and food salt with the detection limit of 2 mg/dm³ and 5·10⁻⁶ %, respectively.