

ІММОБІЛІЗОВАНІ НА КРЕМНЕЗЕМІ ХЕЛАТИ ФТАЛЕКСОНІВ - НОВІ ТВЕРДОФАЗНІ АНАЛІТИЧНІ РЕАГЕНТИ

Розроблено твердофазний реагент на основі іммобілізованої на кремнеземі комплексної сполуки метилтимолового синього. Встановлено оптимальні умови застосування модифікованого сорбенту для концентрування $Vi(III)$ та розроблено методики сорбційно-спектроскопічного і візуального тест-визначення флуориду у розчині з межею виявлення 0,1 мг/л.

Фталексони, зокрема метилтимоловий синій (МТС),- відомі фотометричні реагенти, однак застосування їх для визначення мікрокількостей іонів металів обмежено недостатньою чутливістю, вибірковістю та невисокою стабільністю у розчині [1, 2]. Іммобілізація аналітичних реагентів на інертних матрицях у ряді випадків дає змогу по-

кращити їхні хіміко-аналітичні властивості [3,4]. Одною з перспективних матриць для іммобілізації є силікагель (СГ), а одним з простих і ефективних способів його модифікування - адсорбція з водних і органічних розчинників,

Раніше [5, 6] нами було розроблено твердофазний реагент на основі непоруватого кремнезему,

модифікованого послідовною адсорбцією тринілоктадециламонію йодиду (ЧАС) та ксиленолового оранжевого (КО) (аналога МТС) у формі його хелату з Fe(III). Гетерофазні реакції Pb(II) та Zn(II) з іммобілізованим у такий спосіб КО виявились більш чутливими та вибірковими порівняно з реакціями у розчині. Було встановлено [7], що МТС також ефективно вилучається поруватим та непоруватим СГ, модифікованим ЧАС. Але аналітичне застосування такого твердофазного реагенту обмежено низькою контрастністю гетерогенної реакції за рахунок закріплення МТС на поверхні ЧАС-СГ за участю не лише сульфо-, а й комплексуючої карбоксильної групи. Для запобігання останньої взаємодії було проведено закріплення реагенту у формі його хелату [8]. Такий спосіб модифікації, як і у випадку КО, виявився кращим щодо підвищення контрастності відповідної гетерофазної реакції.

Метою роботи була розробка твердофазного реагенту на основі іммобілізованого на ЧАС-СГ МТС у формі його хелату для сорбційно-спектроскопічного та візуального тест-визначення Ві(III) та F ~.

Реагенти. Воду очищали відповідно до [9]. Використовували хлороформ, гексан та МТС кваліфікації «ч. д. а.», нітратну, хлоридну кислоти і амоніак - «х. ч.», тринілоктадециламонію йодид зі вмістом основної речовини 99 % виробництва НТК «Аналіз Х» Білдержуніверситету (Білорусь). Гексановий (0,01 моль/л) розчин ЧАС та водний розчин МТС готували розчиненням відповідних наважок препаратів. Використовували кремнезем Sillardum P (Калуш, Україна), модифікований ЧАС як описано у роботі [10], з ємністю 25 мкмоль/г (ЧАС-СГ). Вихідні розчини солей Zr(IV) та Ві(III) 0,1 моль/л та 1,0 г/л відповідно готували розчиненням хлориду цирконію та нітрату бісмуту кваліфікації «ч. д. а.» в 1,0 моль/л HCl та 1,0 моль/л HNO₃ відповідно [11]. Розчин NaF 1*10⁻² моль/л готували розчиненням препарату кваліфікації «ос. ч.» у дистильованій воді. Робочі розчини готували розчиненням вихідних перед проведенням експерименту.

Апаратура. Спектри поглинання розчинів та сорбентів вимірювали на СФ-46 та КФК-3 відповідно. Кислотність розчинів вимірювали скляним електродом за допомогою іоніметра універсального ЕВ-74.

Процедури. Сорбцію комплексу МТС з Ві (III) на ЧАС-СГ вивчали у статичному режимі. Для цього 10 мл розчину певної концентрації та рН перемішували магнітною мішалкою впродовж 1-30 хв з 0,050 г сорбенту. Кремнеземи, отримані іммобілізацією комплексу на ЧАС-СГ (СП), обробляли розчином трилону Б. Потім їх відділяли центрифугуванням і висушували на повітрі. Рівноважну концентрацію комплексу Ві (III) з МТС у водному розчині визначали за власним поглинанням при λ = 580 нм. Сорбцію солей металів на СП проводи-

ли у статичному режимі. Для цього 10-100 мл розчину солі певної концентрації з відповідними значеннями рН перемішували магнітною мішалкою впродовж 1-30 хв з 0,050-0,200 г сорбенту. Модифіковані таким чином сорбенти відділяли центрифугуванням і висушували на повітрі. Рівноважну концентрацію Zr (IV) та Ві (III) у водних розчинах визначали за градувальним графіком. Значення сорбції (*a*, моль/г) розраховували за формулою:

$$a = \frac{(C - [C])V}{m},$$

де *C* и [*C*] - відповідно вихідна та рівноважна концентрації адсорбата в розчині, моль/л; *V* - об'єм розчину, л; *m* - маса сорбенту, г.

Десорбцію МТС із поверхні СП вивчали у статичному режимі. Для цього 10 мл бідистильованої води з певним значенням рН (від 0 до 6) перемішували впродовж 1-30 хв з 0,050 г сорбенту. Сорбент відділяли центрифугуванням і висушували, як зазначено вище. Величину десорбції реагенту (*d*, %) розраховували за формулою:

$$d = \left(1 - \frac{R}{R_0}\right) \cdot 100 \%,$$

де *R*₀ та *R* - коефіцієнти дифузного відбиття сорбенту до і після обробки розчином відповідно.

Результати та їх обговорення

У кислому середовищі МТС утворює комплекс лише з Zr(IV) та Ві(III). Як модифікатор було обрано комплекс Ві(III) з МТС найпростішої стехіометрії, при цьому спиралися на закономірності, виявлені раніше [5]. Дослідження сорбції комплексу на ЧАС-СГ залежно від часу контакту фаз показало, що рівновага в системі встановлюється впродовж 20 хв. Ізотерма сорбції (рис. 1, кр. 1) має

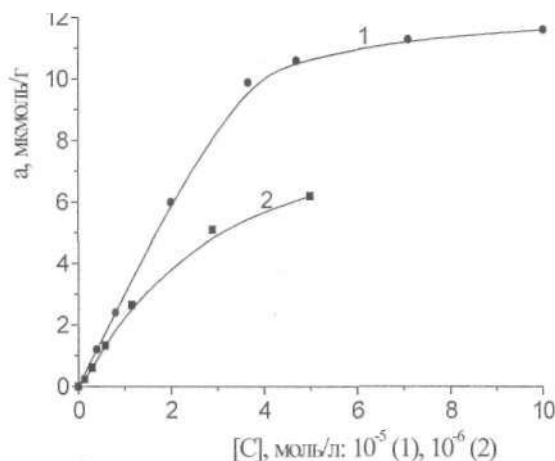


Рис. 1. Ізотерми сорбції комплексу Ві(III) з МТС на ЧАС-СГ (1) та Zr (IV) на СГ (2): рН: 2,0 (1) і 1,0 (2); *a*, мкмоль/г; ЧАС – 25, МТС – 10; *V/m* = 200 мл/г; *T* = 290 ± 0,5 К

L-тип [12] і лінеаризується в координатах Ленгмюра: $[C \setminus Ia] = (1,12 \pm 0,12) + (0,75 \pm 0,02) \cdot 10^5 \cdot [q]$, г/л з $a_{\max} = 1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/г та $k = 6,6 \cdot 10^4$ л/моль, де $[C]$ - рівноважна концентрація комплексу. Більша ефективність сорбції комплексу Vi(III) з МТС порівняно з комплексом Fe(III) з КО ($k = 1,0 \cdot 10^3$ л/моль) корелює з більшою гідрофобністю молекул МТС і, відповідно, комплексу. Методом Комаря було визначено константу стійкості комплексу МТС з Vi(III) , при цьому було враховано форми металу і реагенту, які існують в розчині при $\text{pH} = 1,0$. Середнє значення константи стійкості $\lg K = 12,26 \pm 0,05$ добре корелює з даними літератури ($\lg K = 12,49 \pm 0,07$) [13]. Для отримання твердофазного реагенту (СП), здатного взаємодіяти з іонами металів, комплекс на поверхні руйнували обробкою сорбенту розчином трилону Б при $\text{pH} = 2,0$.

Як і в розчині при $\text{pH} = 1-2$ в реакцію з іммобілізованим МТС вступають лише Zr(IV) та Vi(III) . Десорбція реагенту з поверхні не перевищує 10 %. Ізотерма сорбції Zr(IV) на поверхню СП може бути віднесена до L-типу (рис. 1, кр. 2), що свідчить про хімічну взаємодію Zr(IV) з іммобілізованим МТС.

На цій основі розроблено чутливу (межа виявлення 0,015 мг/л) та вибіркочу (заважають лише 10-кратні кількості Vi(III) та гафнію(IV)) методику сорбційно-спектроскопічного визначення Zr(IV) в сплавах на основі алюмінію [8].

Методика сорбційно-спектроскопічного визначення бісмуту (III) при застосуванні СГ1 виявилась недостатньо чутливою внаслідок невисокого молярного коефіцієнта поглинання комплексу. Межа виявлення становить 1,0 мг/л при об'ємі проби 10 мл та масі сорбенту 0,050 г, що у 10 разів перевищує гранично допустиму концентрацію (ГДК) Bi(III) у воді [14]. Водночас СГ1 виявився ефективним сорбентом для концентрування Vi(III) . За оптимальних умов реакції максимальний коефіцієнт розподілу становить $7,5 \cdot 10^3$ мг/л.

Відомі фотометричні [15, 16], сорбційно-спектроскопічні [17, 18] і тест-методи [17, 19] визна-

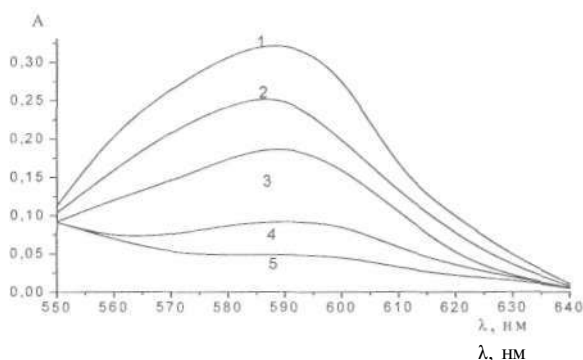


Рис. 2. Спектри поглинання СП, оброблених розчином Zr(VI) у присутності флуориду: $V/m = 200$ мл/г; концентрація, мкмоль/л: $\text{Zr} - 50$, $\text{F}^- - 0,0$ (1), 20 (2), 40 (3), 80 (4), 100 (5)

чення флуориду, які ґрунтуються на знебарвленні комплексів у присутності F^- . Але вони мають низку недоліків - довготривалість, невисока відтворюваність результатів, чутливість або вибіркочість.

Zr(IV) утворює більш стійкий порівняно з флуоридом комплекс з МТС. Цю властивість було використано для розробки методик його сорбційно-спектроскопічного і візуального тест-визначення F^- . На рис. 2 наведено спектри поглинання СП, оброблених розчинами Zr(IV) у присутності флуориду. Видно, що поглинання сорбенту при $\lambda = 590$ нм зменшується пропорційно збільшенню концентрації флуориду у розчині. Забарвлення сорбентів змінюється від фіолетового до жовтого при збільшенні аналіту в розчині. Ці властивості можуть бути використані для сорбційно-спектроскопічного та візуального тест-визначення F^- у розчині. На основі дослідження зміни величини аналітичного сигналу залежно від pH розчину та концентрації цирконію у розчині встановлені оптимальні умови визначення флуориду: $\text{pH} = 1,0$ і $C_{\text{Zr}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. За цих умов рівняння градувального графіка має вигляд:

$$A = (0,305 \pm 0,005) + (-0,138 + 0,004) \cdot C \text{ (мг/л)}, (r = 0,998).$$

Межа виявлення флуориду у розчині сорбційно-спектроскопічним методом становить 0,1 мг/л.

1. Фталексонї (синтез, изучение и аналитическое применение): Сб. статей Саратовского педагогического института / Под ред. А. И. Черкасова.- Саратов, 1970.
2. Васильев В. П., Катровцева А. В., Лыткин А. И., Чернявская Н. В. Фотометрическое определение циркония с полуметилтимоловым синим // Журн. аналит. химии.- 2004.- Т. 59.- № 3.- С. 235-239.
3. Савин С. Б., Дедкова В. П., Швоева О. П. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // Успехи химии.- 2000.- Т. 69.- № 3.- С. 203-217.
4. Запорожець О. А., Гавер О. М., Сухан В. В. Иммобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии.- 1997.- Т. 66.- № 7.- С. 702-713.
5. Запорожець О. А., Цюкало Л. Е. Тест-определение свинца и цинка в воде с использованием иммобилизованного на кремнеземе ксиленолового оранжевого // Журн. аналит. химии.- 2004.- Т. 59.- № 4.- С. 434-439.

6. Zaporozhets O. A., Tsyukalo L. Ye. Xylenol Orange adsorbed on silica surface as a solid phase reagent for lead determination using diffuse reflectance spectroscopy // Talanta.- 2002.- V. 58.- P. 861-868.
7. Цюкало Л. Є., Запорожець О. А. Іммобілізація трифенілметанових барвників на поверхні кремнеземів різної природи // Вісник Київ, ун-ту.- 2003.- № 39-40.- С. 11-12.
8. Запорожець О. А., Цюкало Л. Є., Олесків О. Б. Нова аналітична форма метилтимолового синього для сорбційно-спектроскопічного визначення цирконію // Вопросы химии и хим. технологии.- 2005.- № 2.- С. 74-81.
9. Методы анализа чистых химических реагентов.- М.: Химия, 1984.- 280 с.
10. Цюкало Л. С., Запорожець О. А., Піценко В. Б. Іммобілізація ксиленолового оранжевого на силікагелі з водного розчину // Вісник Київ, ун-ту.- 2001.- № 38.- С. 38-42.
11. Коростелев Т. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ.- М., 1967.

12. Giles C. H., MacEwans T. Я., Nakhwa S. N., Smith D. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids // *J. Chem. Soc.* - 1960. - V. 9. - P. 3973.
13. Stability constants of Metal ion complexes: Part B. Organic Ligands / Ed. D. D. Perrin.-Oxford - N.Y.- Toronto-Sidney-Paris-Francfurt: Pergamon Press,- 1988.- P. 1181-1182.
14. Фомин Г. С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: Энциклопедический справочник.- 2-е изд., перераб. и доп.-М.: Протектор, 1995.-624 с.
15. Перрин Д. Органические аналитические реагенты: Пер. с англ.-М.: Мир, 1967.-432 с.
16. Пришибил Р. Аналитическое применение ЭДТА кислоты и родственных соединений.-М: Мир, 1975.-531 с.
17. Набиванец Б. И., Сухан В. В., Кохненко Т. В., Сухан Т. А. Фотометрическое определение фторид-ионов с использованием пенополиуретанового сорбента // *Журн. аналит. хим.*-1998.-Т. 53.-№2,-С. 136-139.
18. Моросанова Е. И., Великородный А. А., Мышьякова О. В., Золотое Ю. А. Индикаторные порошки и индикаторные трубки для определения фторид- и хлорид-ионов // *Журн. аналит. хим.*-2001-Т. 56.-№ 3.-С. 320-326.
19. Амелин В. Г. Тест системы для определения галогенидов // *Журн. аналит. хим.*- 1998.- Т. 53.- № 8,- С. 868-874.

L. Tsyukalo, O. Volovenko, O. Zaporozhets

PHTALEXONS CHELATES OF IMMOBILIZED ON SILICA - NEW SOLID PHASE ANALYTICAL REAGENTS

The solid-phase reagent on the base of complex compound of Methylthymol blue immobilized on silica surface have been developed. The optimum conditions of the modified sorbent using for Bi(III) preconcentration have been established and sorption-spectroscopic and visual test methods of fluoride determination in solution have been found. The detection limit is 0,1 ppm.