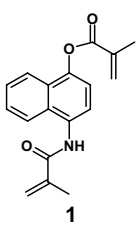
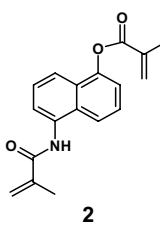
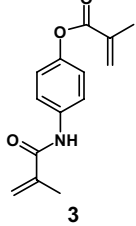
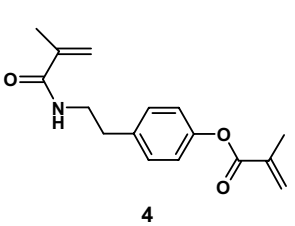


на основі 4-амінофенолу та 4-(2-аміноетил)фенолу, розрахованих при ступенях конверсії до 7 % [2]. Розраховані для диметакрилатів 1,4 та 1,5-амінонафтолів величини параметрів V_p і K_c мають близький порядок із значеннями, одержаними для інших 1-нафтилметакрилатів [1; 6].

Однак індукційний період, що спостерігається для мономерів 1 та 2, є значно більшим. Так, при 80 °С для таких мономерів індукційний період становить 16 хв, тоді

як для диметакрилатів на основі 4-амінофенолу (3) та 4-(2-аміноетил)фенолу (4) індукційні періоди при 80 °С – лише 2 хв. Крім того, на одержаних для мономерів 1 і 2 кінетичних кривих достатньо важко знайти стаціонарну ділянку, придатну для проведення коректних кінетичних розрахунків.

Таблиця. Параметри радикальної гомополімеризації диметакрилатів

| $V_p \times 10^4$, моль/лхс | $K_c \times 10^2$, л ^{0,5} /моль ^{0,5} хс | $V_p \times 10^4$, моль/лхс | $K_c \times 10^2$, л ^{0,5} /моль ^{0,5} хс | $V_p \times 10^4$, моль/лхс | $K_c \times 10^2$, л ^{0,5} /моль ^{0,5} хс | $V_p \times 10^4$, моль/лхс | $K_c \times 10^2$, л ^{0,5} /моль ^{0,5} хс |
|---|--|---|--|---|--|---|--|
|  | |  | |  | |  | |
| 0.54 | 0.65 | 0.37 | 0.45 | 0.49 | 0.59 | 0.45 | 0.55 |

На відміну від фенілметакрилатів [2], які утворюють зшиті продукти при ступенях конверсії більше 30 %, лінійні розчинні полімери на основі нафтилвмісних диметакрилатів можна одержати за ступенів конверсії до 70 %. В усіх випадках наявність вільних метакрилоільних груп ідентифікується за допомогою смуг близько 1617–1630 см⁻¹ [4; 5]. Наприклад, для мономера 2 в ІЧ-спектрі смуга вільних метакрилатних груп спостерігається близько 1621 см⁻¹. Відповідно, для розчинного полімеру, одержаного гомополімеризацією 2 в розчині ДМФА до конверсії 73 % у спектрі полімеру зберігається смуга близько 1630 см⁻¹, яка відповідає вільним С=C зв'язкам метакрилоільного фрагменту.

Для полімерних шарів, використовуваних у фоторезистних технологіях та в інших видах запису інформації, важливою характеристикою є температура склування T_g . Однак для одержаних полімерів на основі диметакрилатів визначити коректно T_g не вдається, оскільки в процесі проведення дослідження відбувається подальше зшивання полімерних ланцюгів під дією температури, отже, поступово збільшується значення температури склування.

Висновки. Кінетичні параметри, розраховані на початковій стадії радикальної гомополімеризації синтезо-

ваних диметакрилатів 1,4 та 1,5-амінонафтолів, мають близький порядок із значеннями, одержаними для інших 1-нафтилметакрилатів. Показана можливість одержання лінійних розчинних полімерних продуктів на основі синтезованих мономерів при ступенях конверсії до 70 %, які містять вільні метакрилоільні групи, здатні до подальших фото- та термоперетворень.

1. Вретік Л.А., Колендо А.Ю., Сиром'ятніков В.Г. Нові нафтилметакрилати на основі аддуктів конденсації малеїнового ангідриду за реакцією Дільса – Альдера та янтарного ангідриду // Укр. хім. журн. – 1997 – Т. 63, № 8. – С. 124-128. 2. Савчук О.А., Вретік Л.О., Загній В.В., Сиром'ятніков В.Г. Радикальна полімеризація диметакрилатів 4-амінофенолу, 4-амінофенетилового спирту та 4-(2-аміноетил)фенолу // Вісн. Київ. ун-у. Хімія. – 2005. – Вип. 42. – С. 46-48. 3. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л., 1972. 4. Gunzler H., Gremlich H.-U. IR Spectroscopy. An Introduction. – Wiley-Vch Verlag GmbH, 69469 Weinheim, 2002. 5. Jakus C., Smets G., Zeegers-Huyskes Th. Cyclopolymerization and conformation of dimethacrylamides in polymer matrices // Bull. Soc. Chim. Belg. – 1984. – Vol. 93, № 3. – P. 175-183. 6. Madruga E., Roman J. Solvent influence on the free-radical polymerization of 1-naphthyl and 2-naphthyl methacrylate // Makromol. Chem., Rapid Commun. – 1986. – Vol. 7, № 5. – P. 307-311.

Надійшла до редколегії 12.06.06

УДК 543.3:541.183.5:546.49

Г. Зайцева, канд. хім. наук,
О. Коноплицька, асп.,
В. Зайцев, д-р хім. наук

СОРБЦІЙНО-ТВЕРДОФАЗНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ РТУТІ НА ПРОПІЛТІОЕТИЛАМІНОКРЕМНЕЗЕМІ

Для селективного вилучення іонів ртуті з водних розчинів запропоновано адсорбент на основі кремнезему, модифікованого пропілтіоетиламіном. Вивчено оптимальні умови сорбції Hg(II) на поверхні модифікованого кремнезему з розчинів і розроблено сорбційно-твердофазно-фотометричну методику для визначення 0,25–2,5 мкг/мл іонів ртуті.

Silica modified with propylthioethylamine was proposed for selectively remove ions mercury from aqueous solutions. Optimum sorption conditions of Hg(II) from water by modified silica was studied and sorption-solid-photometric method for ion mercury determination (0,25–2,5 μg ml⁻¹) was development.

Вступ. Ртуть є найтоксичнішим елементом у природних екосистемах. У природних водах хімічні форми ртуті найрізноманітніші. Серед них – металоорганічні сполуки ртуті Hg⁰, іони Hg(I) та Hg(II), хлоридні та гідроксокомплекси ртуті (II) та ін. [12]. Основними помилками при визначенні ртуті є втрати елемента при підготовці проби води та при зберіганні води. Це пов'язано з леткістю різних форм ртуті та їхньої адсорбцією на стінках посуду. Тому проблема відбору, консервації

та зберігання проби для подальшого визначення в них ртуті надзвичайно важлива [6]. Як консервант традиційно використовують концентровану азотну кислоту, що дозволяє забезпечити стабілізацію іонів ртуті та стійкість відібраних проб протягом 7 діб [1]. Низькі значення гранично допустимих концентрацій (ГДК) сполук ртуті в об'єктах навколишнього середовища вимагає їхнього попереднього концентрування. Метод сорбційного концентрування є найзручнішим для цьо-

го, а використання хімічно модифікованих кремнеземів (ХМК) як сорбентів розширює межі для розробки сорбційно-спектроскопічних методів визначення [3; 13; 15]. В останні роки набули поширення тест-методи, що значно спрощує методи аналізу об'єктів довкілля [4]. Підбираючи цілеспрямовано сорбент з певними функціональними групами для відділення конкретного елемента можна отримати значний аналітичний ефект. Крім того, вірний вибір органічного реагенту для проходження кольорової реакції дозволяє підвищити точність, чутливість і селективність аналізу.

Для концентрування і фотометричного визначення іонів ртуті застосовують ХМК із прищепленими S-вмісними групами. Найчастіше це силікагелі з прищепленими похідними тіомочевини або меркаптопропільними групами [2; 14]. Описано також використання тіол-функціоналізованих мезопористих адсорбентів [15; 18]. Недоліком цих адсорбентів є наявність нестабільних до окиснення SH-груп. Одним з перспективних аналітичних реагентів для його використання у іммобілізованому стані може бути N,S-вмісні ліганди, похідні пропілтіоетиламіну: $-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ (ПТЕА). Він не містить нестабільні до окиснення SH-групи. Схема ковалентної іммобілізації ПТЕА на поверхні кремнезему розроблена [16]. Метою даної роботи було дослідити умови сорбції іонів ртуті кремнеземом модифікованим пропілтіоетиламином ($\text{SiO}_2 - \text{SN}$) та розробити тест-метод визначення іонів ртуті.

Об'єкти й методи дослідження. Вихідний розчин $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л ртуті готували розчиненням точної наважки кристалогідрату $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 100 мл дистильованої води у присутності 1 мл концентрованої азотної кислоти. Розчини меншої концентрації – розведенням вихідного розчину дистильованою водою. Концентрацію іона металу у вихідному розчині встановлювали комплексометрично [7]. Рівноважну концентрацію іонів ртуті в розчині після сорбції визначали спектрофотометрично за реакцією із сульфарсазеном [8]. Рівноважну концентрацію іонів металу у фазі сорбенту розраховували за різницею між вихідною та рівноважною концентраціями іонів у водній фазі.

Вихідний розчин тіокетону Міхлера (ТКМ) готували розчиняючи точну наважку ТКМ в етиловому спирті.

Вихідний розчин дитизону готували, перекристалізували й визначали точну концентрацію розчину за [5].

Вихідний розчин тіосемікарбазону (ТСК) готували розчиняючи точну наважку ТСК в ацетоні.

Буферні розчини з рН 2–9 готували додаванням до певного об'єму 0,04 М розчинів CH_3COOH , H_3PO_4 і H_3BO_3 різних об'ємів 0,2 М NaOH .

Кислотність розчинів контролювали за допомогою "Иономера лабораторного И-160М". Вимірювання оптичної густини розчинів проводили на приладі КФК-2.

Електронні спектри дифузного відбиття (ЕСДВ) записували на спектрофотометрі "Specord M-40" в інтервалі частот $14000\text{--}30000 \text{ см}^{-1}$ відносно еталону MgO .

Методика експерименту. Вплив часу контакту фаз на ступінь вилучення іонів металу з розчину вивчали при сталих: наважці сорбенту (0,1 г), концентрації солі металу (10^{-4} моль/л) і рН розчину. Сорбцію вивчали в статичних умовах за кімнатної температури. Зразки адсорбенту додавали до 25 мл розчину, який перемішували на магнітній мішалці. Потім водну фазу відокремлювали від сорбенту та аналізували на вміст металу. Результати

дослідження наводили у вигляді графічної залежності $R, \% = f(\tau)$, де $R, \%$ – ступінь вилучення.

Вплив кислотності середовища на ступінь вилучення іонів металу з розчину досліджували в статичних умовах при сталих наважці сорбенту (0,1г) і концентрації солей металів ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) та змінному значенні рН (1–8) за кімнатної температури та перемішуванні протягом 10–15 хв. Результати подавали у вигляді графічної залежності $R, \% = f(\text{pH})$.

Ізотерми сорбції вивчали в статичних умовах в інтервалі концентрацій $1 \cdot 10^{-4}\text{--}1 \cdot 10^{-2}$ моль/л і значенні їхніх рН, що відповідають оптимальним умовам сорбції металу. Результати наводили у вигляді графічної залежності $A, \text{ммоль/г} = f[M], \text{ммоль/л}$.

З метою вивчення впливу об'єму аналізованого розчину на ступінь вилучення металу, до серії розчинів об'ємом 0,025–0,1 л зі сталим вмістом металу та рН додавали наважку сорбенту ($m_c = 0,1\text{г}$) і перемішували протягом 10–15 хв. Потім водну фазу відокремлювали та аналізували на вміст металу в розчині. Коефіцієнти концентрування розраховували за [9].

Для отримання тест-шкали до наважок сорбентів ($m = 0,1 \text{ г}$), поміщених у стаканчики, додавали 25 мл розчину ртуті з концентраціями 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 мкг/мл і перемішували протягом 10 хв. Потім тверду фазу відокремлювали від розчину шляхом фільтрування через фільтр "жовта стрічка". Сорбенти на фільтрі промивали 5 мл дистильованої води і висушували на повітрі. Після цього сухі зразки та вихідний сорбент обробляли 0,2 мл реагенту з концентраціями: тіокетон Міхлера – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; дитизону – $5,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л та тіосемікарбазону – $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Знову висушували на повітрі. Приблизно через 30 хв знімали електронні спектри дифузного відбиття для систем ХМК + Hg^{2+} + ТКМ, ХМК + Hg^{2+} + H_2Dz та ХМК + Hg^{2+} + ТСК.

Результати та їх обговорення. Вивчення залежності ступеня вилучення $\text{Hg}(\text{II})$ від часу контакту фаз показало, що сорбційна рівновага встановлюється протягом 5–10 хв.

Результати досліджень повноти вилучення металу від рН розчину показало, що $\text{Hg}(\text{II})$ вилучаються з розчину в усьому вивченому інтервалі рН, що свідчить про високу стабільність комплексів на поверхні, як і в розчинах [17].

Ізотерма сорбції $\text{Hg}(\text{II})$ на сорбенті має L-форму. Випуклий характер кривої свідчить про те, що вилучення металу з розчину відбувається за рахунок хемосорбції, зумовленої процесами комплексоутворення з прищепленим лігандом. Надійність припущення цього механізму підтверджується лінійністю експериментальних кривих у Ленгмюрівських координатах $1/A - f(1/[Me^{2+}])$. Максимальна сорбційна ємність на $\text{SiO}_2 - \text{SN}$ за іонами ртуті становить 0,3 ммоль/г (рН=3). Максимальне значення сорбції іонів ртуті модифікованим сорбентом в області Генрі становить 46,14 (мг/г).

Вивчення впливу об'єму розчину на процес сорбції іонів ртуті показало, що ступінь вилучення при розбавленні розчину практично не змінюється і становить 98,5 % (табл. 1). Як видно з таблиці, величини коефіцієнтів концентрування становлять від 250 до 1000. Це вказує на можливість ефективного використання даного сорбенту для вилучення іонів ртуті із розведених розчинів невеликими наважками сорбенту.

Таблиця 1. Результати впливу об'єму розчину на вилучення іонів ртуті: $m_c = 0,1$ г; $pH = 2$; $t = 10$ хв; $n = 3$

| Сорбційна система | Умови: pH; m_c (г) | $V_{p-ну}$, мл | $M \cdot 10^{-4}$ моль/л | | Sr | R | $K \cdot 10^{-3}$ |
|--------------------------|----------------------|-----------------|--------------------------|----------|-------|-------|-------------------|
| | | | Уведено | Знайдено | | | |
| Hg-SiO ₂ – SN | 3,0 0,1 | 25 | 1,0 | 0,985 | 0,002 | 0,985 | 246 |
| | | 50 | 0,5 | 0,493 | 0,007 | 0,986 | 493 |
| | | 100 | 0,25 | 0,242 | 0,010 | 0,963 | 960 |

Кількісно елюювати іони ртуті з поверхні сорбенту розчином кислоти не вдається, тому ми віддали перевагу визначенню іонів ртуті безпосередньо у твердій фазі. Для підвищення чутливості та селективності визначення було запропоновано реакції утворення різнолігандних комплексів на поверхні. Як реагенти були використані спиртові розчини тіокетону Міхлера [10], ацетоновий розчин тіосемікарбазону з $pH=1,5$ [11] та хлороформний розчин дитизону [5], які можуть утворювати потрібні комплекси з іонами ртуті, що мають інтенсивне забарвлення. Методом спектроскопії дифузного відбиття вивчено взаємодію SiO₂ – SN, що містить іони Hg²⁺ з ТКМ, ТСК та H₂Dz. Суттєвих візуальних змін для зразків сорбентів, які містять ртуть після обробки їх розчинами тіосемікарбазону чи дитизону не спостерігалося. Це може пояснюватися, по-перше, неутворенням різнолігандних комплексів на поверхні сорбенту, що містить іони ртуті з даними реагентами, по-друге, утворенням міцних комплексів іонів ртуті з лігандом сорбенту. При дії ж на SiO₂ – SN розчином тіокетону Міхлера спостерігається суттєве поглиблення інтенсивності забарвлення зразка від світло-жовтого (колір необробленого адсорбенту) до інтенсивно оранжевого. Це дало можливість розробити сорбційно-твердофазно-фотометричну методику визначення іонів ртуті на модельній системі та візуально-тестову шкалу. Рівняння калібрувального

графіка: $y = 0,3193 + 0,0802x$, діапазон лінійності 0,25–2,5 мкг/мл іонів ртуті.

Методику було апробовано на природній воді. Для стабілізації іонів ртуті до відібраних проб зразків додавали 5 мл HNO₃ конц. на 1 л проби. Запропонована сорбційно-твердофазно-фотометрична методика ґрунтується на концентруванні іонів ртуті шляхом контакту проби води з сорбентом SiO₂-SN, з наступною обробкою реагентом (ТКМ) і визначенням концентрації ртуті безпосередньо у фазі сорбенту.

Методика визначення ртуті. Відбирають аликвотну частину 100мл відфільтрованої через фільтр "синя стрічка" пробу води, підкисляють 50 %-вою HNO₃ до pH 1–2, додають 0,1 г сорбенту й перемішують розчин з сорбентом протягом 20 хв. Сорбент, що містить ртуть відфільтровують, промивають дистильованою водою і підсушують на повітрі. Після цього сухі зразки обробляють 0,2 мл реагенту з концентраціями ТКМ-1 $\cdot 10^{-3}$ моль/л і знімають ЕСДВ. Концентрацію іонів ртуті визначають за калібрувальним графіком.

Результати визначення іонів Hg у природній воді наведено в табл. 2. Правильність методики перевірено методом "уведено–знайдено". Дані таблиць свідчать про достатню точність і відтворюваність запропонованої методики.

Таблиця 2. Результати визначення іонів ртуті в природній воді після її сорбційного концентрування на SiO₂ – SN у статичному режимі: $m_c = 0,1$ г; $pH = 1 - 2$; $V=100$ мл; $n = 3$

| Уведено, мкг/мл | Знайдено, мкг/мл | Знайдено запропонованим методом | Sr |
|-----------------|------------------|---------------------------------|-------|
| 1,0 | 0,95±0,05 | не знайдено | 0,021 |
| 0,50 | 0,43±0,038 | – “ – | 0,035 |
| 0,35 | 0,30±0,025 | – “ – | 0,033 |

Висновки. Досліджено умови сорбції Hg(II) на поверхні пропілтіоетиламінокремнеземі. Утворення забарвленого комплексу при взаємодії сорбованої ртуті з розчином тіокетону Міллера дало можливість для розробки візуально-тестової методики визначення 0,25–2,5 мкг/мл іонів Hg(II). Методика апробована для аналізу природних вод

1. Антонович В.П., Безлуцкая И.В. Определение различных форм ртути в объектах окружающей среды. // Журн. аналит. химии – 1996. – Т. 51, № 1. – С. 116-123. 2. Арендарюк Е.Н., Трофимчук А.К., Яновская Э.С., Батковская Л.А. Сорбционно-спектроскопическое определение ртути на γ -аминопропилсиликагеле // Укр. хим. журн. – 2001. – Т. 67, № 9 – С. 33-36. 3. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. – Харьков, 1997. 4. Иванов В.М., Кочелаева Г.А. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение ртути // Вестн. моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2001. – Т. 42. – С. 17-19. 5. Иванчев Г. Дитизон и его применение. – М., 1961. 6. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. – М., 1987. 7. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М., 1962. – С. 132. 8. Лукин А.М., Смирнова К.А. Ассортимент реактивов на ртуть. – М., 1967 – С. 30-32. 9. Мышак Е.Н., Дмитриенко С.Г., Шаповалова Е.Н и др. Концентрирование фенолов на пенополиуретане

и их определение с использованием фотометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журн. аналит. химии. – 1997. – Т. 52, № 10. – С. 1036-1041. 10. Пилипенко А.Т., Пилипенко Л.А., Зубенко А.И. Органичні реагенти в неорганічному аналізі. – К., 1994. – С. 155. 11. Пилипенко А.Т., Тулюпа М.Ф. Аналитические свойства тиосемікарбазона 1,2-нафтохинона // Укр. хим. журн. – 1987. – Т. 53, № 3 – С. 294-296. 12. Роева Н.Н., Ровинский Ф.Я., Кононов Э.Я. Специфические особенности поведения тяжелых металлов в различных природных средах // Журн. аналит. химии – 1996. – Т. 51, № 4. – С. 384-397. 13. Рябушко О.П., Зайцева Г.Н. Сорбция ионов металлов из водных растворов на силикагелях, модифицированных азотсодержащими лигандами // Укр. хим. журн. – 1990. – Т. 56, № 3. – С. 267-271. 14. Симонова Л.Н., Брускина И.М., Трофимчук А.К., Тряшин А.С. Сорбционно-фотометрическое определение различных форм ртути с помощью силикагеля с привитой N-бензоил-N'-пропилиомочевинной // Журн. аналит. хим. – 1989. – Т. 44, № 4. – С. 661-665. 15. Antonio R. Cestari, Claudio Airolidi // Chemisorption on thiol-silicas: divalent cations as a function of pH and primary amines on thiol-mercury adsorbed // J. of colloid and interface science. –1997. – Vol. 195. – P. 338-342. 16. Luiza N.H. Arakaki, Claudio Airolidi // Polyhedron/ – 2000. – № 19. – P. 367-373. 17. Martell A.E., Smith P.M. Critical stability constants. – New York. – Vol. 5. First supplement. 18. Walcarius A., Delacote C. Mercury(II) binding to thiol-functionalized mesoporous silicas: critical effect of pH and sorbent properties on capacity and selectivity // Anal. Chim. Acta – 2005. – Vol. 547. – P. 3-13