

ймовірно, внаслідок можливості утворення комплексних аніонів, наприклад, складу Cl_2^- [4].

Методика сорбції йоду на ППУ з природних геотермальних вод. В стаканчик на 50 мл вносили пробу природної геотермальної води об'ємом 20 мл, що містить 20–100 мг/л загального йоду. З метою переведення усіх форм йоду у йодат до проби додавали 1,0 мл 0,5 моль/л сірчаної кислоти і кілька краплин бромної води до забарвлення проби в коричнево-червоний колір, і залишали на 10 хв в темному місці. Далі вміст стаканчиків нагрівали на водяній бані до забарвлення проб в світло-солом'яний колір і для видалення залишку броду додавали кілька краплин 10%-вого водного розчину фенолу до знебарвлення розчинів. Далі розчини кількісно переносили в колби на 25 мл, додавали нава-

жку ППУ, яку розраховували, виходячи з максимальної ємності сорбентів, відновник (у разі моделювання процесу сорбції, наприклад, 1,0 мл 0,3 моль/л розчину йодиду) і дистильовану воду до мітки. Спостерігали забарвлення розчинів у коричневий колір. Для запобігання леткості молекулярного йоду, що виділювався, колби негайно закривали і перемішували впродовж 10 хв., як описано вище. При цьому відбувалося швидке знебарвлення розчину та відповідне забарвлення сорбенту в коричневий колір. В розчинах над сорбентом визначали залишкову концентрацію йоду спектрофотометричним йод-крохмальним методом. Встановлено, що у кожному разі ступінь вилучення йоду з досліджених типів геотермальних вод (таблиця) був однаковим в межах похибки експерименту і становив ~98%.

Таблиця

Умови сорбції на ППУ йоду з геотермальних вод Кримського півострова (об'єм проб 20 мл, pH=2,0; 20 °C)

Свердловина	Вміст йодиду, мг/л (моль/л)	Вміст молекулярного йоду у пробі після перебігу ампліфікаційної реакції, моль/л	Необхідна наважка ППУ-1; ППУ-2; ППУ-3, г
Медведівка № 4	24,5±1,2 (1.93·10 ⁻⁴)	5,79·10 ⁻⁴	0,114; 0,644; 1,064
Медведівка № 2	19,2±0,9 (1.51·10 ⁻⁴)	4,53·10 ⁻⁴	0,089; 0,506; 0,835
Північно-Сивашська № 36	16,9±0,8 (1.33·10 ⁻⁴)	3,99·10 ⁻⁴	0,078; 0,444; 0,734

Отже, на відміну від іонообмінних сорбентів [8] кооперативного впливу складу високомінералізованих вод на ступінь сорбції йоду не спостерігається. Найефективнішим сорбентом за ємністю та часом встановлення сорбційної рівноваги виявився ППУ-1.

З табл. видно (третьої стовпчик), що методика сорбції йоду на ППУ з природних геотермальних вод з використанням запропонованої схеми переведення йодиду у молекулярний йод може бути складовою сорбційно-спектроскопічної методики визначення йоду у високомінералізованих водах. Застосування ампліфікаційної реакції у поєднанні з високим коефіцієнтом концентрування сприятиме підвищенню чутливості методики.

Таким чином, з огляду на одержані дані та дані літератури [3] технологічна схема видобутку йоду-сирцю з високомінералізованих геотермальних вод методом адсорбції на пінополіуретанах мусить складатися з наступних стадій:

- ◆ підкислення води до pH ~2-2,5;
- ◆ окиснення йодиду до молекулярного йоду хлором, озonom, гіпохлоритом, нітритом;
- ◆ вилучення йоду пінополіуретаном;
- ◆ десорбція йоду з сорбенту лугом;
- ◆ виділення його з концентратів кислотою та окисником.

УДК 543.2, 542.61, 611.185.1

Найбільш технологічним у цьому разі є плюмжерний варіант покращення контакту між сорбентом та сорбатом [11].

1. Ананьєва В., Трохименко О., Хворов М. та інш. Визначення різних форм йоду у високомінералізованих геотермальних водах Кримського півострова // Вісн. київськ. ун-ту ім. Т. Шевченка. Хімія. – 2007. – Т. 44. – С. 10–12. 2. Басков Е.А., Суриков С.Н. Гидротермы Земли. – Л.: Недра. 1989. – 245с. 3. Губанова Л.С., Кириллова Т.Я., Толмачева З.И. Исследования в области технологии и производства йода. – М.: НИИТЗХИМ 1975, – 45с. 4. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, йода и их соединений. – М.: Химия, 1995. – 432с. 5. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С., Ходжамамедов А. Применение ионитов для извлечения брома и йода из природных рассолов. В: Ионный обмен. – М.: Наука, 1981. – С. 201–214. 6. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – С. 252–279. 7. Сухан В.В., Набиванець Б.И., Лисенко О.М. и др. Сорбционно-десорбционно-фотометрическое определение микропримеси железа в тиоцианатах натрия, калия и аммония с использованием пенополиуретана // Журнал аналит. химии. – 2001. – Т.56, №9. – С. 929–932. 8. Трохименко О.М., Ананьєва В.В., Зайцев В.Н. и др. Извлечение йодида из геотермальных вод кремнеземом с привитыми алкиламмониевыми группами // Прикладная химия. – 2008. – Т.81, №3. – С. 416–419. 9. Bowen H.J.M. Absorption by polyurethane foams; new method of separation // J. Chem. Soc. A. – 1970. – №7. – P. 1082–1085. 10. Braun T.J., Farag A.B. Reversed-phase foam chromatography // Anal. Chim. Acta. – 1972. – Vol.61, №7. – P. 265–268. 11. Braun T. J., Navratil Y. D., Farag A.B. Polyurethane Foam Sorbents in Separation Science. Boca Raton. CRC Press. 1985. №7. – 219 p.

Надійшла до редколегії 31.03.08

Г. Шевченко, канд. хім. наук, С. Куліченко, канд. хім. наук

ВПЛИВ НПАР-СТАБІЛІЗОВАНИХ ЕМУЛЬСІЙ НА УТВОРЕННЯ ТА СТІЙКІСТЬ АСОЦІАТІВ БРОМФЕНОЛОВОГО СИНЬОГО З КАТІОНАМИ ПАР

Досліджено вплив НПАР-стабілізованих емульсій на світлопоглинання та стійкість асоціатів бромфенолового синього з катіонними поверхнево-активними речовинами.

The influence of emulsions stabilized by non-ionic surfactants onto the formation and stability of associates of bromophenol blue with cationic surfactants was investigated.

Вступ. Утворення іонних асоціатів (ІА) аналітичних реагентів кислотної природи з катіонами поверхнево-активних речовин (ПАР) у водних розчинах та у водно-міцелярних системах неіонних та іонних ПАР широко відоме та вивчене у багатьох роботах [2-9]. Зокрема показано, що введення неіонних ПАР (НПАР) у розчини

асоціатів реагентів з катіонними ПАР (КПАР) суттєво впливає на їх розчинність, світлопоглинання та стійкість. У цьому зв'язку виявилось цікавим дослідити вплив НПАР-стабілізованих емульсійних систем на світлопоглинання та стійкість асоціатів аніонів реагентів з катіонними ПАР.

© Шевченко Г., Куліченко С., 2010

Як об'єкт дослідження були обрані асоціати бромфенолового синього (БФС) з катіонами алкілпіридиніїв із $n \geq 10$. Система БФС-КПАР є традиційним об'єктом дослідження впливу середовища на утворення асоціатів аніонів реагентів з катіонами ПАР [2-3, 5-6, 8-9].

Реагенти та апаратура. При створенні емульсії як "масляну" складову використовували рослинне масло ТУУ 18.503-98, яке характеризується практично нульовою власною кислотністю. Для стабілізації емульсії використовували неіонну ПАР – Triton X-305 фірми ("Merck"). Вміст основної речовини у препараті Triton X-305 > 99,5%. Робочі розчини Triton X-305, бромфенолового синього та катіонних ПАР готували розчиненням точної наважки у дистильованій воді. Спектри поглинання розчинів вимірювали за допомогою спектрофотометра СФ-46 і фотокалориметра КФК-3. Кислотність розчинів вимірювали за допомогою рН-метра "рН-340" із скляним електродом ЭСЛ-43-07.

Методика експерименту. Для приготування емульсії у склянку ємністю 50 см³ поміщали 0,25 г масла (m_{OIL}), додавали 25 см³ розчину НПАР та перемішували суміш на магнітній мішалці протягом 10–15 хв. У роботі використовували 2,5%-ний водний розчин Triton X-305.

Для визначення стійкості асоціатів бромфенолового синього з катіонами алкілпіридиніїв готували серії емульсій на основі неіонної ПАР при постійній концентрації БФС та різних кількостях катіонних ПАР ($m_{\text{OIL}} = 0,25$ г; $C_{\text{НПАР}} = 2,5$ %; $V_0 = 25$ см³). Вимірювали світлопоглинання розчинів при довжині хвилі максимуму поглинання комплексів. Розрахунок ефективних констант стійкості комплексів проводили за методом Бента-Френча [1].

Результати та їх обговорення. Попередньо у роботі були виміряні спектри поглинання асоціатів бромфенолового синього з катіонами алкілпіридиніїв в емульсійній системі на основі неіонної ПАР Triton X-305 та відповідному міцелярному розчині. Так, при утворенні асоціату у системі БФС-ЦПХ у міцелярному розчині Triton X-305 та відповідній емульсійній системі спостерігається невеликий батохромний зсув ($\Delta\lambda = 15\text{--}20$ нм) максимумів поглинання реагенту. Слід відмітити, що хоча величина $\Delta\lambda$ в обох системах приблизно однакова, однак положення максимумів поглинання бромфенолового синього та асоціату БФС – ЦПХ у міцелярному середовищі та в емульсії відрізняються. Так, максимуми поглинання реагенту у міцелярному розчині та емульсійній системі знаходяться при 595 та 600 нм, а максимум поглинання утвореного асоціату при 610 та 620 нм, відповідно. Аналогічний вплив НПАР-стабілізованої емульсії характерний і для асоціатів бромфенолового синього з більш короткими катіонами ПАР.

Згідно [2, 6], склад асоціату, який утворюється при взаємодії бромфенолового синього з катіонними ПАР, відповідає співвідношенню БФС : КПАР = 1:2 за рахунок координації катіонів ПАР по окси- та сульфогрупи бромфенолового синього. Методом зсуву рівноваги встановлено, що утворення асоціату такої ж стехіометрії спостерігається і в НПАР-стабілізованій емульсії.

Методом Бента-Френча розраховано ефективні значення констант стійкості асоціатів $(\text{BFC}^{2-}) \cdot (\text{KPAR}^+)_2$ для катіонів алкілпіридиніїв з різною довжиною вуглеводневого радикалу в емульсії на основі Triton X-305 та у відповідному міцелярному розчині. Як видно з даних таблиці, стійкість асоціатів БФС – КПАР в емульсії, у порівнянні з їх стійкістю у розчині Triton X-305 у відсутності масла, дещо зменшується. Причому послаблення стійкості утворених асоціатів відбувається неоднаково для катіонів ПАР з різною

довжиною вуглеводневого радикалу. Так, для асоціатів бромфенолового синього з катіонами децилпіридинію та додецилпіридинію зменшення стійкості незначне, а величини $\Delta \lg K_{\text{CT}} = \lg K_{\text{CT}(\text{МЦ})} - \lg K_{\text{CT}(\text{ЕМ})}$ практично однакові. Із збільшенням довжини вуглеводневого радикалу катіону ПАР значення $\Delta \lg K_{\text{CT}}$ збільшуються. Примітно, що як у міцелярному розчині Triton X-305, так і у відповідній емульсійній системі, залежність $\lg K_{\text{CT}} = f(n)$ має лінійний характер ($R > 0,99$). При цьому, значення інкременту однієї метиленової групи у величину $\lg K_{\text{CT}}$ складає $0,106 \pm 0,003$ та $0,093 \pm 0,003$ одиниць для міцелярного розчину Triton X-305 та НПАР-стабілізованої емульсії, відповідно.

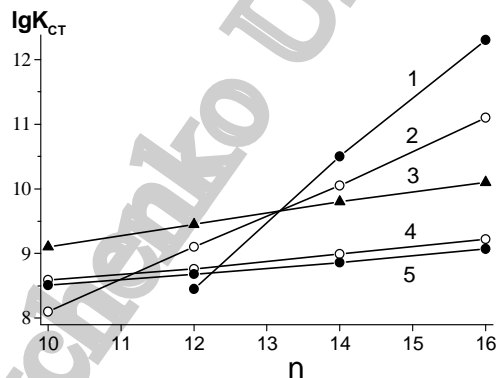


Рис. Стійкість 1:2 асоціатів аніонів БФС з катіонами алкілпіридиніїв у водному розчині (1*), водно-міцелярних системах (2-4) та емульсії на основі Triton X-305 (5). $C_{\text{НПАР}} = 0,2$ % (2*), 0,4 % (3*) та 2,5 % (4,5); $m_{\text{OIL}} = 0,25$ г (5); $V = 25$ см³; рН 9. * – за даними [2]

Примітно, що збільшення концентрації неіонної ПАР у міцелярній системі до певного значення призводить до зростання стійкості асоціатів $(\text{BFC}^{2-}) \cdot (\text{KPAR}^+)_2$ з $n < 12$ та зменшення стійкості ІА з $n > 12$, рис. 3 іншого боку, відносно незначна різниця між величинами $\lg K_{\text{CT}}$ БФС(КПАР)₂ для НПАР-стабілізованої емульсії та відповідного міцелярного розчину свідчить про близькість характеру мікрооточення асоціатів $(\text{BFC}^{2-}) \cdot (\text{KPAR}^+)_2$ в обох системах.

Стійкість асоціатів аніонів реагентів з катіонами ПАР обумовлена електростатичним притяганням протилежно заряджених частинок та гідрофобними взаємодіями в системі. Останні реалізуються тільки у полярних середовищах. З іншого боку, зниження полярності мікрооточення асоціатів має збільшувати їх стійкість за рахунок посилення електростатичних взаємодій. У зв'язку з цим, ослаблення стійкості асоціатів при переході від міцелярних розчинів до емульсійних систем свідчить про те, що вклад гідрофобних взаємодій в утворення асоціатів $(\text{BFC}^{2-}) \cdot (\text{KPAR}^+)_2$ більше залежить від полярності середовища ніж внесок електростатичних взаємодій. Тому більш сильне ослаблення стійкості асоціатів бромфенолового синього з довголанцюговими катіонами ПАР, в утворення яких вклад гідрофобних взаємодій найбільший, є цілком логічним. Це було підтверджено шляхом розрахунку внеску електростатичних взаємодій $\Delta G_{\text{ЕЛ-СТ}}$ та інкременту однієї метиленової групи у вільну енергію утворення асоціатів БФС-КПАР.

З наведених у таблиці даних видно, що при переході від водного розчину до міцелярних систем НПАР, та від розчинів Triton X-305 до емульсії на основі Triton X-305 внесок електростатичних взаємодій у вільну енергію утворення асоціатів БФС-КПАР збільшується, а гідрофобних взаємодій, навпаки, зменшується. При цьому,

примітним є факт монотонного зменшення інкременту однієї метиленової групи за рахунок гідрофобних взаємодій та збільшення внеску $\Delta G_{\text{ЕЛ-СТ}}$ у вільну енергію утворення ІА при збільшенні концентрації неіонної ПАР у системі. Близькість значень $-\Delta G_{\text{ЕЛ-СТ}}$ та $-\Delta G_{-\text{CH}_2}$

для концентрованих розчинів Triton X-305 та відповідної НПАР-стабілізованої емульсії свідчить про близькість характеру мікрооточення асоціатів БФС-КПАР у таких системах.

Таблиця

Внесок електростатичних взаємодій та внесок метиленової групи катіону ПАР за рахунок гідрофобних взаємодій у вільну енергію утворення асоціатів бромфенолового синього з катіонами алкілпіридиніїв у водно-міцелярних системах та в емульсії на основі Triton X-305. $m_{\text{OIL}}=0,25$ г, $V=25$ см³, pH 9

Середовище	$C_{\text{НПАР}}$, %	$-\Delta G_{\text{ЕЛ-СТ}}$, кДж/моль	$-\Delta G_{-\text{CH}_2}$, кДж/моль**
Вода*	–	-17,1 ± 2,8	2,7 ± 0,1
Розчин Triton X-305*	0,2	17,4 ± 0,1	1,40 ± 0,04
Розчин Triton X-305*	0,4	41,6 ± 0,3	0,47 ± 0,05
Розчин Triton X-305	2,5	42,1 ± 0,3	0,30 ± 0,04
Емульсія на основі Triton X-305	2,5	42,4 ± 0,2	0,26 ± 0,03

* – за даними [2]

** – розрахунок значень $\Delta G_{-\text{CH}_2}$ проводили із врахуванням складу асоціату

Висновки. Таким чином, на прикладі системи БФС(КПАР)₂ показано посилення електростатичних взаємодій та зменшення ролі гідрофобних при утворенні асоціатів реагентів кислотної природи з катіонами ПАР в емульсійних системах на основі неіонних ПАР, у порівнянні з водним та міцелярними розчинами.

1. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – 432 с. 2. Куличенко С.А. Фотометрические методы определения поверхностно-активных веществ: Дис... канд. хим. наук: 02.00.02. – Киев, 1985. – 231 с. 3. Пилипенко А.Т., Савранский Л.И., Куличенко С.А. Свойства соединений красителей с поверхностно-активными веществами в растворах // Докл. АН СССР. – 1985. – Т.281, №6. – С. 1407–1409. 4. Пилипенко А.Т., Саранский Л.И., Максимюк О.Г., Куличенко С.А., Доленко С.А. Вплив

неіонногенних ПАР та додатків неводних розчинників на стійкість іонних асоціатів катіонна ПАР – аніон барвника // Доповіді АН УССР. – 1984. – Сер. Б. – №11. – С. 49–51. 5. Пшинко Г.Н. Флуоресцентные реакции с участием ПАВ и применение их в анализе: Дис... канд. хим. наук: 02.00.02. – Киев, 1985. – 222 с. 6. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. – М.: Наука, 1991. – 251 с. 7. Савин С.Б., Чернова Р.К., Белолицева Г.М. Взаимодействие молибдена (V) с бромпирогаловым красным в присутствии хлорида цетилпиридиния // Журн. аналит. химии. – 1980. – Т.35. – С. 1128–1137. 8. Тананайко М.М., Горенштейн Л.И. Асоциаты ЦПХ с БПК и бромфеноловым синим в водных растворах, мицеллах ОП-10 и хлороформных экстрактах // Журн. аналит. химии. – 1990. – Т.45, №1. – С. 63–67. 9. Тананайко М.М., Горенштейн Л.И. Влияние сильных электролитов на экстракцию ассоциата бромфенолового синего с ЦПХ // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т.46, №7. – С. 1208–1211.

Надійшла до редколегії 25.05.08

УДК 543.43:546.45

Т. Рева, асист., В. Зайцев, д-р хім. наук, О. Трохименко, канд. хім. наук

СОРБЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ КРЕМНЕЗЕМІВ З ПРИЩЕПЛЕНИМИ КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧИМИ ГРУПАМИ ДО ІОНІВ ZN(II), HG(II), FE(III), CU(II), CD(II) ТА PB(II)

Визначено кількісні характеристики сорбційних процесів за участю адсорбентів на основі кремнеземів з прищепленими комплексоутворюючими групами та катіонів деяких важких металів.

Quantitative characteristics of silica-based adsorbents having covalently attached complexing groups in adsorption processes for some heavy metal ions have been studied.

Вступ. Важкі метали утворюють групу найнебезпечніших забруднювачів навколишнього середовища [10]. Слід відмітити, що такі токсичні метали, як ртуть, арсен, кадмій і свинець мають кумулятивний ефект, тобто їм властиве накопичення в організмі. Результат поступового надходження невеликими дозами може бути таким же, як і при одержанні одноразової великої дози. За чутливістю людини і тварин до цих поліютантів, важкі метали можна розташувати в такий ряд: $\text{Hg} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cd}$. У зв'язку з погіршенням екологічного стану довкілля і збільшенням вірогідності забруднення природних ґрунтових вод іонами токсичних металів (Cd(II), Hg(II), Pb(II)) тощо виникає потреба масового контролю вод, харчових продуктів [2]. На жаль, зараз відсутня достатня кількість експресних та дешевих методів визначення токсичних металів у концентраціях, нижчих за ГДК. Вирішити цю проблему можливо використовуючи селективні адсорбенти для концентрування іонів металів перед їх визначенням. Кремнезем, модифікований комплексоутворюючими функціональними

групами продемонстрували сою ефективність для цілевого селективного концентрування іонів важких металів з різноманітних природних об'єктів [3]. Проте, у ряді випадків, залишаються невирішеними питання селективності та повноти вилучення металів з розведених розчинів (яка зменшується із зменшенням вмісту екоотоксиканту у воді), ступеню десорбції аналіту у розчин.

З метою оптимізації методик концентрування іонів Zn(II), Hg(II), Fe(III), Cu(II), Cd(II) та Pb(II) з біологічних рідин, природних і техногенних вод, нами було проведено вивчення сорбційно – десорбційних характеристик низки адсорбентів на основі кремнезему із ковалентно закріпленими комплексоутворюючими групами різної природи. Вивчали умови сорбції іонів та можливість їх кількісної десорбції, стабільність адсорбентів в умовах пробопідготовки, селективність вилучення металів на тому чи іншому адсорбенті.

Мета роботи – визначити умови використання ряду адсорбентів на основі кремнеземів з ковалентно-прищепленими комплексоутворюючими групами (КХМК)