

УДК 543.544 – 414.7: 54.05 + 543.272.81

А. Трохимчук, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
Н. Гудима, канд. хім. наук,
Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України, Київ
Р. Горда, пров. інженер,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИЛІКАГЕЛІ, ХІМІЧНО МОДИФІКОВАНІ ТІОСЕЧОВИННИМИ ТА АМІНОТІОФЕНОЛЬНИМИ ГРУПАМИ, ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ РТУТІ

Досліджено та встановлено оптимальні умови вилучення та концентрування мікрокількостей ртуті(II) на поверхні силікагелів, хімічно модифікованих тіосечовинними та амініотіофенольними групами. Показана можливість визначення мікрокількостей ртуті(II) у вигляді різнолігандного комплексу з тіокетоном Міхлера на поверхні досліджуваних сорбентів з використанням офісного сканера та комп'ютерних програм цифрової обробки зображень для числової оцінки інтенсивності забарвлення одержаних комплексних сполук.

Ключові слова: ртуть, концентрування, силікагелі.

При фоновому моніторингу водних екосистем визначення мікрокількостей ртуті залишається актуальною задачею, що пов'язано з її високою розповсюдженістю в об'єктах навколишнього середовища та найбільшою токсичністю порівняно з іншими важкими металами [1]. Сорбційне концентрування є одним із перспективних методів одночасного вилучення та визначення мікрокількостей ртуті. Висока вибірковість, простота та швидкість концентрування в поєднанні з інструментальними методами визначення безпосередньо в фазі сорбенту обумовлюють експресність аналізів та можливість їх проведення безпосередньо на місці відбору проби, що значно підвищує достовірність та точність результатів аналізу [2]. Найбільш селективними по відношенню до ртуті є сірко- та азот сірковмісні сорбенти [3].

В даній роботі представлено результати досліджень по вилученню мікрокількостей ртуті силікагелями, хімічно модифікованими тіосечовинними та амініотіофенольними групами та її визначенню в фазі сорбенту різними фізико-хімічними методами.

Експериментальна частина. В роботі були використані сорбенти на основі силікагелю (марки Silica gel 60 фірми Merck фракція 0,1-0,2 мм, питома поверхня 260 м²/г, середній діаметр пор 12 нм) з ковалентно закріпленими N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовинними (МФПС), амінобензтіазолпропілними (АБТП) та пропілтіосечовинними (ТС) групами, синтезовані згідно [4, 5]. Також було використано сорбент тіосечовинний окиснений (ТССОх), одержаний окисненням розчином йоду пропілтіосечовинного сорбенту. Концентрацію прищеплених поверхневих груп визначали за допомогою гравіметричного елементного аналізу на сірку [6] та методом Севілла (метод алкаліметричного титрування для визначення тіолів) [7]. За результатами аналізів, концентрація МФПС-груп складала 0,087 ± 0,052, АБТП – 0,092 ± 0,023, ТС – 0,40 ± 0,05 та ТССОх – 0,24 ± 0,05 ммоль/г.

Вихідний розчин ртуті(II) (30,35 мг/см³) готували шляхом розчинення точної наважки металічної ртуті в концентрованій HNO₃. Точну концентрацію розчину Hg(II) встановлювали титриметрично по фіксанальному розчину KSCN [8]. Робочі розчини з меншими концентраціями готували розведенням вихідних розчинів 2 М HNO₃ та дистильованою водою. Водно-етанольний розчин тіокетону Міхлера (ТКМ) готували розчиненням його точної наважки при постійному перемішуванні в 96% спирт [9].

Рівноважну концентрацію ртуті в розчинах визначали фотометрично, використовуючи реакцію утворення забарвленого комплексу ртуті (II) з ТКМ [10], на колориметрі КФК-2 при 540 нм, $l = 1$ см. Градувальний графік лінійний в межах від 0,05 до 1 мкг/см³.

Спектри дифузного відбиття (СДВ) адсорбатів Hg(II) на досліджуваних сорбентах реєстрували за допомогою спектрофотометра UV-VIS SPECORD M 40.

Сканування забарвлених зразків з адсорбованою Hg(II) здійснювали з використанням офісного сканера HP Officejet 5610 All-in-One. Визначення кольориметричних характеристик одержаних зображень та перетворення колірних координат виконували в графічному редакторі Adobe Photoshop CS3. Для цього в графічному редакторі виділяли овальну область на відсканованому зображенні зразка та, використовуючи команду в стрічці меню "фільтр" усереднювали значення координат кольору та зчитували середнє значення кожної кольориметричної характеристики. Дану послідовність виконували для кожного зразка кольорової шкали. Математичну обробку одержаних результатів здійснювали в редакторі OriginPro 7.5. Будували залежність координат кольору R, G та B від концентрації ртуті та знаходили апроксимуючу функцію для кожної залежності.

Дослідження процесів сорбції Hg(II) проводили в статичних, при постійній масі сорбенту 0,1 г та об'ємі 25 см³, та динамічних умовах, при постійній масі сорбенту 0,1 г та об'ємі водної фази від 25 до 500 см³. Сорбція в динамічному режимі проводилася без примусового прокачування, з використанням скляних колонок діаметром 50 мм із закріпленими на них насадками для автоматичних піпеток об'ємом 1 см³, які заповнювали сорбентом. Швидкість пропускання розчину становила 0,2 см³/хв. Після сорбції сорбент промивали 10 см³ дистильованої води та додавали 5 см³ 1·10⁻³ М водно-етанольного розчину ТКМ.

Необхідну кислотність та рН розчинів створювали додаванням 1 М розчинів HNO₃ та NaOH та контролювали рН-метром-мілівольтметром рН-150 МА.

Результати та їхнє обговорення. В статичному режимі ртуть(II) кількісно сорбується на ТСС та на 85% на ТССОх впродовж 5–10 хв при рН 3–8, при чому ступінь вилучення зростає зі збільшенням концентрації металу в розчині. Сорбція ртуті(II) на МФПС та АБТПС проходить за 20–30 хв та не перевищує 85% при рН 3–8. Природа кислоти (HNO₃, HCl) не впливає на ступінь сорбції ртуті(II). Ступінь вилучення Hg(II) не змінюється при її сорбції із 25–100 мл в статичному режимі. Дослідження сорбції ртуті(II) в динамічному режимі показали, що при швидкості пропускання розчину 0,35 мл/хв крізь колонку, яка містить 0,1 г ТСС чи ТССОх, збільшення об'єму від 25 до 250 мл не впливає на повноту її вилучення.

Сорбційна ємність за ртутью(II), визначена з горизонтальних ділянок ізотерм сорбції, складала: для ТСС – 0,130, ТССОх – 0,045, МФПС – 0,060 та АБТПС – 0,036 ммоль/г (рис. 1), відповідно. Таким чином, дане мольне співвідношення металу до прищепленого ліганду, при максималь-

ному заповненні поверхні сорбенту металом, відповідає утворенню на поверхні комплексів зі співвідношенням $M : L = 1 : 3, 1 : 5, 1 : 1,5$ та $1 : 2$. Утворення комплексів на поверхні досліджуваних сорбентів даного мольного складу можна пояснити наступним чином. Сорбція ртуті(II) на поверхні ТСС супроводжується її відновленням до одновалентного стану та наступною координацією по неокисненій тіосечовинній групі. Низьку сорбційну ємність ТССОх щодо іонів ртуті(II) можна пояснити меншою комплексоутворюючою здатністю дисульфідних груп порівняно з тіосечовинними, про що свідчить і вид ізотерми сорбції (рис. 1, крива 2). Окисно-відновні процеси проходять і при сорбції ртуті(II) на МФПСС, однак координація Hg(I) в даному випадку, ймовірно, відбувається по окисненим дисульфідним групам сорбенту, на що вказує і вид ізотерми сорбції (рис. 1, крива 3). Сорбція ртуті(II) на АБТПС відбувається по двох атомах сірки гетероциклу.

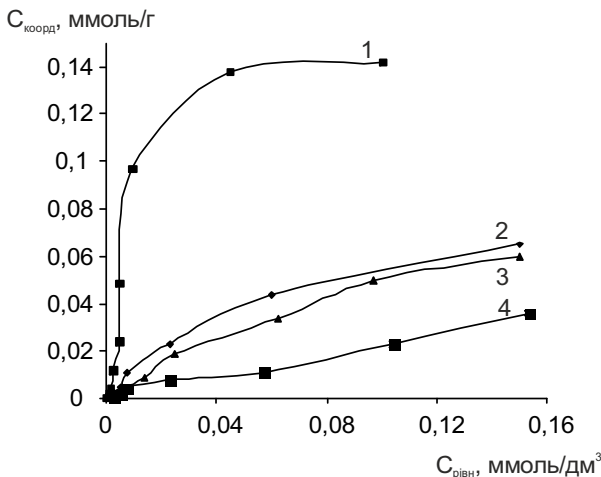


Рис. 1. Ізотерми сорбції Hg(II) на ТСС (1), ТССОх (2), МФПСС (3), та АБТПС (4). $M_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г}$, $V_{\text{р-ну}} = 25 \text{ см}^3$, $t_{\text{сорбції}} = 10 \text{ хв}$ (1, 2), 30 хв (3, 4), pH 3

При сорбції ртуті(II) на ТСС та ТССОх спостерігається забарвлення поверхні в жовтий колір. В СДВ при розкладанні на Гаусові складові можна виділити 4 максимуми: в області 260 та 290–314 нм, які відповідають поглинанню самого ліганду, перегин при 370 нм та незначний максимум при 435 нм. При збільшенні вмісту металу в фазі сорбентів в області 435 нм спостерігається збільшення інтенсивності, однак прямопропорційних залежностей не виявлено. Для МФПСС та АБТПС, крім смуг поглинання самих лігандів в УФ-області, виділено максимум при 600 нм в обох СДВ сорбентів та 362, 477 нм, відповідно, однак лінійної залежності збільшення інтенсивності, у вказаних областях, від концентрації металу на поверхні сорбенту також не спостерігається.

Для встановлення можливості вилучення ртуті(II) з природних вод було досліджено залежність ступеню вилучення від концентрації хлорид-іонів в розчині (табл. 1). Встановлено, що введення 10^6 -кратних кількостей Cl^- не впливає на ступінь вилучення металу ТСС та ТССОх. Таким чином, вищесказане дозволяє запропонувати дані сорбенти для концентрування ртуті(II) з природних вод різного сольового складу.

Таблиця 1
Залежність сорбції Hg(II) на ТСС та ТССОх від концентрації Cl^- іонів ($m_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г}$, $V_{\text{р-ну}} = 25 \text{ см}^3$, $t_{\text{сорбції}} = 10 \text{ хв}$, $C_{\text{Hg(II)}} = 5 \text{ мкг/см}^3$)

C(KCl), моль/дм ³	R, % ТСС	R, % ТССОх
1	89,4	75
2	93,6	62
3	94,7	60
4	94,7	58

Обробка адсорбатів Hg(II) досліджуваних сорбентів водно-етанольним розчином ТКМ призводить до забарвлення поверхні в вишнево-малинові кольори, інтенсивність яких залежить від кількості координованого металу. Проходження окисно-відновних процесів, як при сорбції ртуті так і при взаємодії з ТКМ, призводить до того, що при висиханні зразків та їх зберіганні більше однієї доби спостерігається зміна забарвлення поверхні сорбентів. Внаслідок цього відбувається зміщення та накладання максимумів в СДВ різнолігандних комплексів ртуті(I), що ускладнює її визначення даним методом.

Як експресніший та доступний метод визначення було досліджено кольориметрію з використання сканера та комп'ютерних програм обробки зображень. Отримані за допомогою сканера файли зображень забарвлених зразків сорбентів, одержаних обробкою водно-етанольним розчином ТКМ адсорбатів ртуті, було проаналізовано за світлотою в координатах R, G, B за допомогою програми Adobe Photoshop CS3. Встановлено, що зі збільшенням концентрації ртуті в фазі сорбенту спостерігається зменшення світлоти кольорового зображення R, G, B каналів, зумовлене зменшенням частки білого в кольорі зразку. Як приклад на рис. 2 наведено залежність світлоти R, G, B каналів різнолігандних комплексів ртуті на поверхні ТСС від її концентрації, що має експоненціальний характер. Обробка одержаних результатів в математичному редакторі підтверджує, що дані залежності адекватно описуються спадаючою експонентою першого порядку: $Y = Y_0 + A \cdot \exp(-C/t)$, де Y_0 , A, t – параметри регресійного рівняння, яке описує розміщення та форму кривої, Y – світлота, яка змінюється, C – концентрація іонів ртуті, мкг/см³. Межу визначення розраховували за формулою $C_{\text{min}} = 3s/\text{tg}\alpha$, де $\text{tg}\alpha = 1/t$, s – стандартне відхилення величини $\ln(A/Y - Y_0)$ для контрольного досліджу.

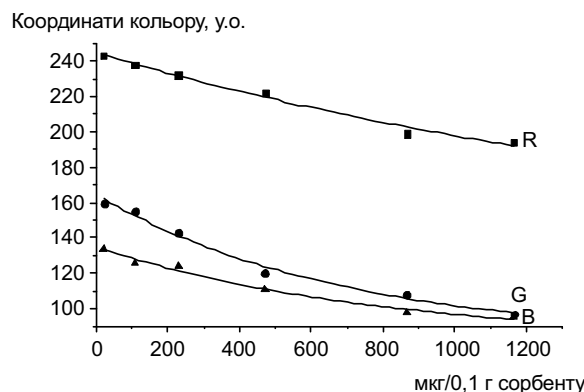


Рис. 2. Залежність яскравості координат кольору різнолігандних комплексів ртуті на ТСС від концентрації іонів ртуті на поверхні в кольоровій системі RGB

З наведених у табл. 2 даних можна зробити висновок про перспективність подальшого застосування в практиці лабораторних досліджень методики визначення мікрокілностей ртуті(II) з використанням досліджу-

ваних сорбентів. Дана методика є експреснішою порівняно з іншими відомими методами (спектроскопією дифузного відбиття, екстракційним методом).

Таблиця 2

Характеристики методики визначення мікрокілностей ртуті(II) з використанням сірковмісних сорбентів та офісного сканера

Компоненти кольору	Параметри рівняння кривої виду $Y = Y_0 + A \cdot \exp(-C/t)$			R ²	C _{min} , мкг/см ³
	Y ₀	A	t		
ТСС					
R	149,74	96,58	1428,67	0,989	6,500
G	94,88	81,15	409,11	0,956	3,500
B	82,08	52,94	783,11	0,989	0,500
ТССОх					
R	147,61	101,99	156,22	0,987	2,800
G	84,42	122,54	35,68	0,898	0,760
B	84,66	72,70	21,81	0,700	0,128
АБПС					
R	24,63	218,34	41,91	0,995	0,780
G	61,42	108,68	13,41	0,973	0,150
B	55,84	58,12	18,10	0,929	0,370
МФПС					
R	72,15	103,2	4,94	0,940	0,075
G	59,34	67,57	3,39	0,901	0,100
B	37,30	32,40	4,24	0,902	0,005

Список використаних джерел

- Трахтенберг И.М., Коршун М.Н. Гигиена и санитария, 1974, № 8, с. 72.
- Симонова Л.Н. Концентрирование ртути при определении её в объектах окружающей среды / Л.Н. Симонова, И.М. Брускина, В.М. Иванов // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т. 44, вып. 4. – С. 581–596.
- Мясоедова Г.В. Сорбционные методы концентрирования микроэлементов при их определении в природных водах / Г.В. Мясоедова, Н.И. Щербинина, С.Б. Саввин // Журн. аналит. химии. – 1983. – Т. 38, № 8. – С. 1503–1514.
- Гудима Н.В. Сорбенты, що модифіковані продуктом взаємодії о- або л-аміноіофенолу з γ-(триетоксисилан)пропілізоціанатом / Н.В. Гудима, А.К. Трохимчук, А.Я. Грицик // Доповіді НАН України – 2010. – № 12. – С. 116–122.
- Закономірності сорбції благородних металів на поверхні силікагелю з прищепленими пропілітіосечовинними групами / А.К. Трохимчук,

О.А. Циганович, Р.В. Горда, О.В. Легенчук, О.А. Беда // Укр. хім. журнал. – 2012. – т. 78, № 10. – С. 107–111.

6. Бабко А.К. Количественный анализ / А.К. Бабко, И.В. Пятницкий – изд. 3-е. – М.: Высшая школа, 1968. – 495 с.

7. Сиггица С. Количественный органический анализ по функциональным группам / С. Сиггица, Дж.Г. Хана – М.: Химия, 1983. – 675 с.

8. Сусленикова В.М. Руководство по приготовлению титрованных растворов / В.М. Сусленикова, Е.К. Киселева. – М.: Химия, 1964. – 148 с.

9. Пилипенко А.Т. Вивчення взаємодії платини з тіоаналогом кетону Міхлера / А.Т. Пилипенко, О.П. Рябушко, Г.С. Мацібура // Вісник Київ. ун-ту. Сер. Хім. – 1976. – № 17. – С. 3–6.

10. Мацібура Г.С. Исследование взаимодействия ртути(I) и ртути(II) с тиокетоном Михлера / Г.С. Мацібура, О.П. Рябушко, А.Т. Пилипенко // Журн. аналит. химии. – 1983. – т. 38, № 6. – С. 1008–1013.

Надійшла до редколегії 26.06.13

А. Трофимчук, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

Н. Гудыма, канд. хім. наук

Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренко НАН України, Київ

Р. Горда, вчений інженер,

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИЛИКАГЕЛИ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТИОМОЧЕВИННЫМИ И АМИНОТИОФЕНОЛЬНЫМИ ГРУППАМИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ РТУТИ

Исследованы и определены оптимальные условия извлечения и концентрирования микроколичеств ртути(II) на поверхности силикагелей, химически модифицированных тиомочевинными и аминотиофенольными группами. Показана возможность определения микроколичеств ртути(II) в виде разнолигандного комплекса с тиокетоном Михлера на поверхности исследуемых сорбентов с использованием офисного сканера и компьютерных программ цифровой обработки изображений для числовой оценки интенсивности окраски полученных комплексных соединений.

Ключевые слова: ртуть, концентрирование, силикагели.

A. Trokhymchuk, Professor,

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

N. Gudyma, PhD,

F. D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv

R. Gorda, engineer

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SILICA GELS CHEMICALLY MODIFIED BY TIUREA AND AMINOTIUREA GRUPS TO RECOVERY AND MESURING A TRACE AMOUNTS OF MERCURY

The optimum conditions of extraction and concentration of trace amounts of mercury (II) on the surface of silica gels, chemically modified by the thiourea or the aminotiourea, have been researched. The color intensity of complexes with Myhler's thioketone in the prepared samples was determined using an office scanner. It has been shown new possibility of determining the trace of mercury (II) in water.

Key words: mercury, concentration, silica gels