

В. Ракс, канд. хим. наук, Е. Моторькин, студент, В. Левчик, ведущий инж.,
В. Зайцев, д-р хим. наук, чл.-корр. НАН Украины,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕНТОЛА В ЛЕДЕНЦАХ "ТРАВИСИЛ"

Подобраны условия жидкостной экстракции и газохроматографического определения ментола в леденцах "Трависил". Установлено, что ментол из водных растворов лучше извлекается гексаном. Газохроматографическое разделение происходит в изотермическом режиме на колонке HP-5. Содержание ментола рассчитано за методом внутреннего стандарта. Во всем рабочем диапазоне концентраций относительное стандартное отклонение не превышает 0,04, что коррелирует с литературными данными. Время хроматографического анализа составляет 6 мин. Найденное количество ментола в леденцах "Трависил" превышает данные, указанные на упаковке (2 мг).

Ключевые слова: жидкостная экстракция, ментол, газохроматографический анализ.

V. Raks, PhD, E. Motorykin, Student, V. Levchyk, lead engineer,
V. Zaitsev, Professor,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

DETERMINATION OF MENTHOL IN CANDY "TRAVISIL"

Conditions of the liquid-liquid extraction and gaschromatography analysis of menthol in candy "Travisil" were optimized. Samples of candy "Travisil" was analyzed in these conditions.

Key words: liquid-liquid extraction, menthol, gaschromatography analysis.

УДК [543.422.3-76:543.421:543.427.4:543.068.53] + 546.98

О. Воловенко, аспирант, О. Запорожець, д-р хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Київ

ВЗАЄМОДІЯ ПАЛАДІЮ(II) З ІММОБІЛІЗОВАНОЮ НА СИЛІКАГЕЛІ ЧЕТВЕРТИННОЮ АМОНІЙНОЮ СІЛЛЮ

Досліджено сорбцію паладію(II) з розбавлених водних розчинів тетрадециламоній нітратом, нековалентно іммобілізованим на поверхні на силікагелю (ТДАН-СГ) залежно від концентрації хлориду та кислотності середовища. Встановлено, що за умов утворення в розчині ацидокомплексу $[PdCl_4]^{2-}$, ізотерма сорбції має Н-тип та формально лінеаризується у координатах Ленгмюра з $a_{max} = 13$ мкмоль/г. Вилучення паладію(II) модифікованим сорбентом обумовлено утворенням на поверхні його асоціату складу $(ТДАН)_2[PdCl_4]$.

Ключові слова: сорбція, паладій(II), четвертинна амонійна сіль.

Вступ. Паладій знаходить широке застосування у багатьох галузях промисловості, зокрема, у виробництві автомобільних каталізаторів, призначених для усунення шкідливих викидів двигунів внутрішнього згорання [1], як альтернатива золоту у гальванічних елементах. У хімічній промисловості паладій є невід'ємною складовою схеми переробки нітратної кислоти, широко застосовується у виробництві синтетичних полімерів, зокрема каучуків та найлону. Сплави, що містять паладій, знаходять використання у створенні паливних елементів [2]. Впродовж останніх 20 років Pd використовують у медицині для виготовлення зубних протезів та створення препаратів для лікування онкозахворювань [2]. Паладій належить до групи ксенобіотиків. Потрапляючи в організм людини викликає алергічні реакції, мутації, зниження імунітету і порушення обміну речовин [1, 3]. Тому контроль вмісту паладію у різноманітних об'єктах є актуальною задачею аналітичної хімії.

Низький вміст паладію у різноманітних об'єктах вимагає застосування для його визначення високочутливих методів, таких, як атомно-абсорбційний аналіз з електротермічною чи полуменевою атомізацією, мас-спектрометричний та атомно-емісійний з індуктивно-зв'язаною плазмою, нейтроноактиваційний та інші [4]. Однак застосування їх для рутинного аналізу обмежене високою вартістю обладнання та його обслуговування, необхідністю залучення висококваліфікованого персоналу. Перспективними вбачаються комбіновані спектроскопічні методи, що поєднують вилучення модифікованими сорбентами з наступним визначенням безпосередньо у фазі концентрату [4, 5]. Перевагами таких методів є висока чутливість (за рахунок концентрування аналіту), простота виконання, екологічна безпечність, низька вартість обладнання [6]. Для вилучення паладію застосовують сорбенти різної природи – неорганічні та синтетичні іонообмінні матеріали, активоване вугілля та кремнеземі, модифіковані органічними реагентами

різної природи, що містять донорні атоми азоту та(або) сірки [7]. Раніше органо-мінеральні аніоніти на основі силікагелів, модифікованих четвертинними амонійними солями (ЧАС), було запропоновано для вилучення і визначення аніонних поверхнево-активних речовин, а також кобальту, феруму і вісмуту у формі їх ацидокомплексів [8]. Відомо, що паладій також утворює ацидокомплекси з хлоридом, однак відомостей щодо застосування таких сорбентів для його вилучення та визначення у літературі не знайдено. Тому метою даної роботи було дослідити взаємодію паладію(II) з силікагелем, модифікованим ЧАС – тетрадециламоній нітратом (ТДАН-СГ). Цей сорбент було обрано з огляду на його фізичну та хімічну стійкість, високі швидкості седиментації та масообміну [9].

Реагенти та розчини. В роботі використовували гексан, хлороформ, тетрадециламоній нітрат (ТДАН) кваліфікації ч.д.а.; 5-(4-диметиламінобензиліден)-роданін (ДМАБР), кваліфікації ч.д.а.; оцтову та мурашину кислоти, кваліфікації х.ч.; HCl, NaOH, кваліфікації ос.ч.; мезопоруватий силікагель (СГ) SG-60 (Merck, Німеччина) з характеристиками: $S_{пит}=490$ м²/г; $d_{пор}=6,0$ нм; рН суспензії = 6,5–7,5. Робочі розчини паладію(II) готували розбавленням стандартного зразку, концентрацією 1,0 мг/мл (Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України) в 2,0 М хлоридній кислоті. Розчини необхідної концентрації готували розбавленням відповідних робочих розчинів безпосередньо перед початком аналізу.

Апаратура та обладнання. Спектри поглинання розчинів реєстрували спектрофотометром UNICO UV-VIS 2800 (США), спектри дифузного відбиття (СДВ) – за допомогою спектрофотометра SPECORD M40 (Carl Zeiss, Jena, Німеччина). Кислотність розчинів контролювали скляним електродом за допомогою "Иономера лабораторного И-160 М" (Беларусь). Зважування здійснювали на аналітичних терезах ABS 80-4 (Kern & Sohn GmbH, Німеччина). Розчини перемішували магнітною мішалкою MM-5 (Україна).

Методики досліджень. Модифікацію сорбенту ЧАС здійснювали з хлороформно-гексанової суміші відповідно до [9]. Ємність сорбенту (ТДАН-СГ) за модифікатором становила 25 ± 1 мкмоль/г.

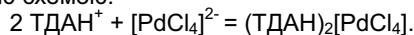
Сорбцію паладію(II) виконували у статичному режимі. Для цього 10,0 мл водного розчину солі металу певної концентрації та кислотності, 0,1 М відносно натрію хлориду, перемішували магнітною мішалкою впродовж 10 хв з 0,05–0,10 г сорбенту. Модифіковані таким чином сорбенти відділяли центрифугуванням і висушували на повітрі. Рівноважну концентрацію паладію(II) у розчині контролювали спектрофотометрично за поглинанням комплексу паладію(II) з реагентом ДМАБР при довжині хвилі 540 нм, відповідно до [10].

Значення величини сорбції (a , моль/г) паладію(II) модифікованим силікагелем, розраховували за формулою: $a = (C - [C]) \cdot V/m$, де C та $[C]$ – вихідна та рівноважна концентрації адсорбату в розчині відповідно, моль/л; V – об'єм розчину, л; m – маса сорбенту, г.

Результати та їхнє обговорення. Прободготовка більшої частини об'єктів, що містять благородні метали, передбачає переведення останніх у ацидокомплекси. Відомо [7], що паладій у ступені окиснення +2 та +4 утворює стійкі хлоридні комплекси. Сполуки паладію(IV) стійкі лише у присутності сильних окисників. Залежно від концентрації хлориду та кислотності паладій(II) існує у формі аніону $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ та продуктів його гідролізу та акваатації. При концентрації натрій хлориду $> 1,0$ моль/л у розчині домінує форма $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, а при концентрації $0,1$ – $0,5$ моль/л співіснують дві форми – $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ та $[\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$. При концентрації паладію(II) у розчині $> 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л та $\text{pH} = 5$ – 6 відбувається гідроліз та утворення колоїдних часточок у розчині, а також зменшується відносний вміст моноядерних комплексів і зростає частка поліядерних [7, 11]. З метою з'ясування форми існування Pd(II) в хлоридних розчинах при меншій концентрації металу за допомогою програми Visual MINTEQ було розраховано форми його існування з урахуванням констант стійкості хлоридних комплексів [7]. Для розрахунків обрали концентрацію паладію 10 мкмоль/л та концентрацію хлорид-іону – 0,01–0,2 моль/л в діапазоні pH 0,0–6,0. За цих умов, найімовірніше, у розчині будуть присутні лише моноядерні форми комплексів. На підставі розрахунків встановлено, що паладій (II) існує переважно у формі $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ($>95,5\%$) при концентрації хлориду $\geq 0,08$ моль/л в усьому обраному діапазоні кислотності. Сумарний вміст $[\text{PdCl}_3]^-$ та $[\text{PdCl}_2]^0$ не перевищує 4,5%, при цьому гідроліз, згідно розрахунків, не відбувається. За цих умов нами було встановлено, що кількісна сорбція $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (98%) відбувається в діапазоні pH 0,0–5,0, при перемішуванні компонентів впродовж 10 хв [12]. Тому для подальших досліджень було обрано концентрацію хлориду 0,1 моль/л та $\text{pH} = 1,0$.

Ізотерму сорбції $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ наведено на рис. 1. Видно, що вона може бути віднесена до Н1-типу [13], що може свідчити про хімічну взаємодію на межі розділу фаз. Ділянка ізотерми сорбції в діапазоні рівноважних концентрацій паладію(II) у розчині 2,0–12,0 мкмоль/л формально лінеаризується у координатах Ленгмюра з $a_{\text{max}} = 13$ мкмоль/г та константою сорбції – $4,7 \cdot 10^5$ л/моль.

Насичення на кривій досягається при співвідношенні $a_{\text{ТДАН}} : a_{\text{Pd(II)}} = 2 : 1$. Отже, можна припустити, що взаємодія $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ з іммобілізованим ТДАН відбувається за наступною схемою:



На рис. 2 наведено нормовані та оброблені за методом гетерохроматичної екстраполяції спектри поглинання розчину $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (крива 1), іонного асоціату з хлороформно-гексанового розчину $(\text{ТДАН})_2[\text{PdCl}_4]^{2-}$

(крива 2), та спектри дифузного відбиття (у функції Кубелки – Мунка) немодифікованого (крива 3) та модифікованого СГ (крива 4), оброблених розчинами $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Видно, що спектр поглинання немодифікованого кремнезему (рис. 2, крива 3), обробленого розчином $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, практично співпадає із спектром поглинання хлоридного комплексу паладію(II) у розчині ($\lambda_{\text{max}} = 280$ нм). Однак поява двох менш інтенсивних максимумів свідчить на користь утворення $[\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ або $[\text{PdCl}_3\text{OH}]^{2-}$, для яких характерними є максимуми при довжинах хвиль 330 та 430 нм. Отже закріплення $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ на протоніваному при $\text{pH} 1,0$ СГ, ймовірно, супроводжується утворенням гідролізованих форм паладію за рахунок входження до його координаційної сфери OH^- (або H_2O) груп поверхні (крива 3), що узгоджується із даними отриманими для адсорбованих хлоридних комплексів паладію на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ авторами [14].

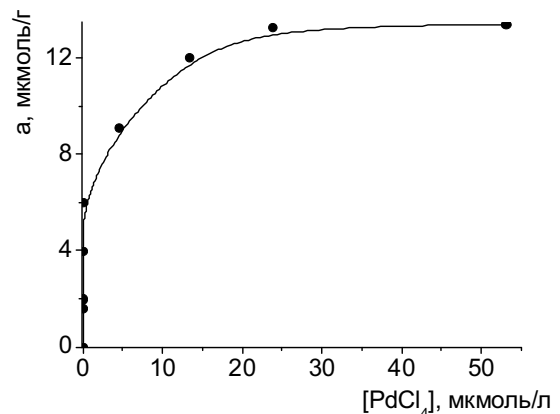


Рис. 1. Ізотерма сорбції $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ТДАН-СГ. $a_{\text{ТДАН}} = 25$ мкмоль/г; $V/m = 100$ мл/г; $\text{pH} = 1,0 \pm 0,1$; $C_{\text{NaCl}} = 0,1$ моль/л; $T = 285 \pm 1$ К

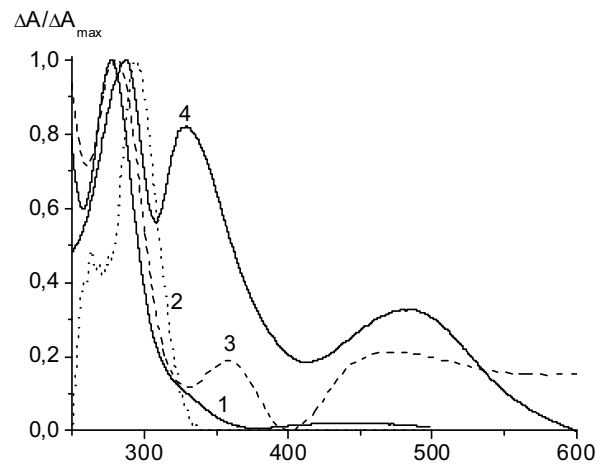


Рис. 2. Нормовані спектри поглинання $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (1), хлороформно-гексанового розчину $(\text{ТДАН})_2[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (2), а також спектри дифузного відбиття СГ (3) та ТДАН-СГ (4), оброблених розчинами $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. $\text{pH} = 1,0 \pm 0,1$; V/m , мл/г: 250 (3), 1000 (4). Концентрація Pd(II), моль/л: $1,0 \cdot 10^{-4}$ (3), $5 \cdot 10^{-6}$ (4). $\Delta A = A_i - A_{600}$

У спектрі дифузного відбиття ТДАН-СГ, обробленого $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (крива 4), спостерігаються смуги поглинання при довжинах хвиль 287, 330, та 480 нм, які є характерними саме для тетрахлоропаладата у розчині [14, 15]. Тому, можна стверджувати, що вилучення паладію(II) з розчину відбувається за рахунок утворення на поверхні іонного асоціату складу $(\text{ТДАН})_2[\text{PdCl}_4]$.

Отже, дослідження сорбції паладію(II) з розбавлених розчинів показало, що за оптимальних умов вилу-

чення Pd кількісно вилучається у формі $[PdCl_4]^{2-}$ та закріплюється на поверхні ТДАН-СГ у формі іонного асоціату складу $(ТДАН)_2[PdCl_4]$.

Список використаних джерел

1. Dubiella-Jackowska A. Platinum Group Elements: A Challenge for Environmental Analytics / Dubiella-Jackowska A., Polkowska Z., Namieśnik J. // Pol. J. Environ. Stud. – 2007. – Vol. 16, № 3. – P. 329–345.
2. Zereini F. Palladium Emissions in the Environment Analytical Methods, Environmental Assessment and Health Effects / F. Zereini, F. Alt (Eds.) // Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 2006. – 640 p.
3. Ravindra K. Platinum group elements in the environment and their health risk / K. Ravindra, L. Bencs, R. Van Grieken. // Sci. Total Environ. – 2004. – Vol. 318, № 1-3. – P. 1–43.
4. Моходоева О.Б. Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов / О.Б. Моходоева, Г.В. Мясоедова, И.В. Кубракова // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т. 62, № 7. – С. 679–695.
5. Barefoot R.R. Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold / R.R. Barefoot, J.C. Van Loon // Talanta. – 1999. – Vol. 49, № 1. – P. 1–14.
6. Вода. Индикаторные системы / [В. М. Островская, О. А. Запорожец, Г. К. Будников, Н. М. Чернавская]; под ред. Ю. А. Арского. – М.: ВНИИ-ТИ РАН, ЭКОНИКС, 2002. – 256 с.
7. Золотов Ю.А. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей / Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 592 с.

8. Zaporozhets O.A. Silica gel and cellulose loaded with bis-quaternary ammonium salts as sensitive reagents for iron, bismuth and anionic surfactants determination in water / O.A. Zaporozhets, O.Yu. Nadzhafova, V.V. Verba et al. // Int. J. Environ. Anal. Chem. – 1999. – Vol. 74, № 1–4. – С. 243–254.

9. Запорожец О.А. Твердофазно-спектрофотометрическое и тест-определение сосуществующих форм фосфора в воде / О.А. Запорожец, Л.С. Зинько, И.А. Качан // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т. 62, № 12. – С. 1271–1275.

10. Gilbert H. Ayres. Spectrophotometric Determination of Palladium(II) with 5-(p-dimethylaminobenzylidene)-rhodanine / Gilbert H. Ayres, Banarasi D. Narang. // Analyt. Chim. Acta. – 1961. – Vol. 24. – P. 241–249.

11. Троицкий С.Ю. Структура полиядерных гидроксокомплексов палладия(II), образующихся при щелочном гидролизе его хлоридных комплексов / С.Ю. Троицкий, А.Л. Чувилин, Д.И. Кочубей и др. // Известия РАН, сер. химическая. – 1995. – № 10. – С. 1901–1905.

12. Воловенко О.Б. Визначення паладію у відпрацьованих електролітах комбінованими сорбційно-спектроскопічними методами / О.Б. Воловенко, О.А. Запорожець, В.В. Семашко та ін. // Вісник Черкаського університету, серія "Хімічні науки". – 2013. – № 14 (267). – С. 25–32.

13. Парфит Г. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Г. Парфит, К. Рочестер // Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 475 с.

14. Взаимодействие хлоридных комплексов Pt(IV) и Pd(II) в водном растворе и на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / О.Б. Бельская, Т.И. Гуляева, А.Б. Арбузов, В.К. Дуплякин // Кинетика и катализ. – 2010. – том 51, № 1. – С. 114–122.

15. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов / С.И. Печенюк. – Л.: Наука, 1991. – 248 с.

Надійшла до редколегії 11.06.13

О. Воловенко, аспирант, О. Запорожець, д-р хим. наук, КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) С ИММОБИЛИЗИРОВАННОЙ НА СИЛИКАГЕЛЕ ЧЕТВЕРТИЧНОЙ АММОНИЕВОЙ СОЛЬЮ

Исследована сорбция палладия(II) из водных разбавленных растворов нитратом тетрадецил-аммония, нековалентно иммобилизованным на поверхности силикагеля. В зависимости от концентрации хлорида натрия и pH среды рассчитаны формы существования палладия (II) в разбавленных растворах. Установлено, что при концентрации металла 10 мкмоль/л и pH 0,0–6,0 Pd находится в растворе в форме $[PdCl_4]^{2-}$. Изотерма сорбции $[PdCl_4]^{2-}$ принадлежит к H-типу и формально линеаризована в координатах Ленгмюра с $a_{max} = 13$ мкмоль/г. Извлечение металла модифицированным сорбентом обусловлено образованием на его поверхности ионного асоциата состава $(ТДАН)_2[PdCl_4]$.

Ключевые слова: сорбция, палладий(II), четвертичная аммониевая соль.

O. Volovenko, PhD student, O. Zaporozhets, Professor, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

THE INTERACTION OF PALLADIUM(II) WITH QUATERNARY AMMONIUM SALT IMMOBILISED ONTO SILICA GEL SURFACE

The adsorption of palladium(II) from diluted solution with tetradecyl ammonium nitrate immobilized onto silica gel (TDAN-SG) depending on chloride concentration and acidity of aqueous solution was investigated. The isotherm of adsorption of Pd(II) in form of acydo complex $[PdCl_4]^{2-}$ onto TDAN-SG has a H1-type. This isotherm is formally described by a Langmuir equation and linearized in the coordinates $[C]/a-[C]$ with $a_{max} = 13 \mu\text{mol g}^{-1}$. The Palladium (II) recovers from solution due to the formation of ion associate $(ТДАН)_2[PdCl_4]$ onto modified sorbent surface.

Key words: sorption, palladium(II), quaternary ammonium salt.

УДК 543.432'831

А. Трохименко, аспирант, О. Запорожець, д-р хим. наук, КНУ имени Тараса Шевченко, Київ

ЙОДОМЕТРИЧНЕ ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТІОЦІАНАТУ З ВИКОРИСТАННЯМ ПІНОПОЛІУРЕТАНУ, ЯК СОРБЕНТУ

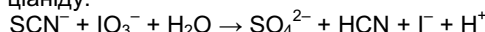
Розроблено методику йодометричного твердофазно-спектрофотометричного визначення тіоціанату у водах з метою виявлення $3,0 \text{ мкг/дм}^3$, що включає окиснення тіоціанату йодатом, наступне додавання до реакційної суміші надлишку йодиду і детектування надміру окисника на пінополіуретані.

Ключові слова: тіоціанат, твердофазна екстракція, пінополіуретан.

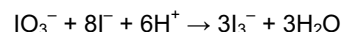
Вступ. Пряма і непряма йодометрія у розчинах використовується в аналітичній практиці для титриметричного та спектрофотометричного визначення окисників і відновників [1]. Спектрофотометрична йодометрія ґрунтується на детектуванні Йоду у формі I_3^- ($\epsilon_{290}=38970$ та $\epsilon_{350}=25750 \text{ дм}^3/\text{моль см}$) або йод-крохмального комплексу ($\epsilon_{590}=40000\text{--}45000 \text{ дм}^3/\text{моль см}$). Останній варіант є чутливішим, але менш точним. Це зумовлено тим, що крохмаль є сумішшю амілози ($\lambda_{max}=620\text{--}680 \text{ нм}$) та амілопектину ($\lambda_{max}=520\text{--}555 \text{ нм}$).

Тіоціанат є досить токсичним, його ГДК становить $0,1 \text{ мг/дм}^3$. Описано йодометричні спектрофотометричні методики непрямого визначення тіоціанату у природних

водах, що включає його окиснення перманганатом [2] чи йодатом [3] у сірчанокислому середовищі до сульфату і ціаніду:



з наступним додаванням до реакційної суміші надлишку йодиду



та фотометричним йодометричним детектуванням надлишку окисника.

Повнота окиснення тіоціанату йодатом залежить від кислотності середовища, температури і часу витримування розчинів. За кімнатної температури ($\sim 293 \text{ K}$) при концентрації сульфатної кислоти $0,02 \text{ M}$ повне окиснення заве-