

УДК 543.544-414.7:546.881.5

А. Трохимчук, д-р. хім.наук,
О. Андріанова, канд. хім. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
О. Сірик, асп., olena-siryk@yandex.ua
Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ

АНАЛІТИЧНА ФОРМА СИЛІКАГЕЛЮ, МОДИФІКОВАНОГО КСИЛЕНОЛОВИМ ОРАНЖЕВИМ, ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВАНАДІЮ(V)

Одержано сорбент на основі силікагелю послідовно модифікованого полігексаметиленгуанідином та ксиленоловим оранжевим. Досліджено закономірності сорбції та десорбції ванадію(V) на отриманому сорбенті в статичному та динамічному режимах. Показано перспективність використання сорбенту для визначення ванадію(V) спектрофотометричним методом.

Ключові слова: сорбція, силікагель, ксиленоловий оранжевий, ванадій.

Вступ. Токсичність сполук ванадію обумовлює необхідність визначення його мікрокількостей в об'єктах різної складності. Незважаючи на широке поширення різних методів визначення ванадію з низькою межею визначення [1], пряме його визначення в природних та промислових об'єктах часто можливе лише після попереднього концентрування та відділення від супутніх елементів. Одним з ефективних фотометричних реагентів для визначення ванадію є ксиленоловий оранжевий (КО) [1]. Стійкість комплексів КО з ванадієм поєднується з високим значенням молярних коефіцієнтів поглинання, достатньою контрастністю реакцій і доступністю реагенту. Авторами [2-4] були синтезовані та досліджені сорбційні властивості модифікованих КО аніонообмінника і силікагелів з метою їх використання для сорбційно-фотометричного визначення ряду металів. Розроблені методики тест-визначення свинцю і цинку у вигляді комплексів з КО, адсорбційно закріплених на поверхні силікагелю, модифікованого високомолекулярними четвертинними амонієвими солями [5, 6]. Однак процес отримання ЧАС-СГ досить трудомісткий з використанням неводних розчинників. Крім того, ЧАС десорбуються з поверхні модифікованих силікагелів при $pH < 3$, що обмежує їх застосування.

Нами показано [7-9], що фіксацію аніонних барвників легко здійснити на поверхні оксидних матеріалів попередньо модифікованих полігексаметиленгуанідином (ПГМГ). Завдяки добрій розчинності модифікатора ПГМГ-хлориду, фіксація аміну на поверхні відбувається у водній фазі. Сам ПГМГХ малотоксичний, відносно дешевий, багатотоннажний і комерційно доступний продукт.

Мета даної роботи – створення нової форми аналітичного реагенту, а саме ксиленолового оранжевого, закріпленого на силікагелі (СГ), з попередньо іммобілізованим ПГМГ, для концентрування та наступного сорбційно-спектрофотометричного визначення ванадію(V).

Експериментальна частина. Для модифікування використовували силікагель Silika Gel 60 фірми "Merck" (фракція 0,16-0,2 мм, середній діаметр пор 12 нм, питома поверхня 260 м²/г). Синтез силікагелю імпрегнованого полігексаметиленгуанідином (СГ-ПГМГ) описаний в [7].

КО кваліфікації ч.д.а. очищали за методикою [10]. Вихідний розчин барвника готували розчиненням точної наважки ксиленолового оранжевого в бідистильованій воді. Робочі розчини готували розведенням вихідних розчинів безпосередньо перед експериментом. Рівноважну концентрацію КО вимірювали спектрофотометрично за його власним поглинанням при $\lambda = 440$ нм або 540 нм ($pH \geq 5,7$). Необхідне значення pH створювали додаванням буферних розчинів і контролювали pH-метром-мілівольтметром pH 150M.

При проведенні сорбції КО в статичному режимі в контактні колби об'ємом 25-50 см³ вносили 0,1 г СГ-ПГМГ, додавали 25 см³ $4 \cdot 10^{-5}$ М розчину КО з різним

значенням pH від 1 до 9. Час контакту фаз варіювали від 5 до 60 хвилин. Далі рівноважний розчин декантували і визначали рівноважну концентрацію КО при тих же значеннях pH, що і проводили експеримент.

При проведенні сорбції ванадію в статичному режимі в контактні колби вносили 0,1 г СГ-ПГМГ-КО, додавали 25 см³ розчину V(V) з pH від 2 до 9. Час контакту фаз варіювали від 5 до 30 хвилин. Розчин декантували і визначали рівноважну концентрацію ванадію спектрофотометрично.

У динамічному режимі сорбції робочі розчини пропускали через скляні колонки діаметром 0,5 см які заповнювали 0,1 г СГ-ПГМГ-КО з швидкістю до 2 см³/хв. Рівноважну концентрацію V(V) в розчині, як і в статичних умовах сорбції, визначали спектрофотометрично по поглинанню його комплексу з ксиленоловим оранжевим при $\lambda = 540$ нм [1]. Поглинання розчинів вимірювали на фотоколориметрі КФК-1. Ступінь вилучення V(V) визначали за формулою: $R, \% = ((C_0 - C_n) / C_0) \cdot 100$, де C_0 і C_n початкова і рівноважна концентрація ванадію(V) відповідно. Динамічну обмінну ємність до проскоку (ДОО_{пр}) розраховували за формулою: $ДОО_{пр}(\text{моль/г}) = C_0 \cdot V_{пр} / m$, де C_0 – вихідна концентрація елементу (моль/дм³); $V_{пр}$ – об'єм розчину (см³) пропущений через сорбент до появи іонів металу у фільтраті, тобто до проскоку; m – маса сорбенту (г).

Результати та їх обговорення. Ксиленоловий оранжевий є 6-основною кислотою, для різних протолітичних форм якої розрахована діаграма розподілу залежно від pH (рис.1). Логарифми ступінчатих констант протонізації аніонів барвника КО⁶⁻ складають: $\lg K_1 = 12,61$; $\lg K_2 = 9,68$; $\lg K_3 = 7,34$; $\lg K_4 = 3,56$; $\lg K_5 = 2,16$; $\lg K_6 = 2,06$ [11]. Встановлено, що КО кількісно вилучається в широкій області pH 3-7, тобто при умовах, коли барвник існує в аніонній формі. Сорбція КО зменшується у кислій області, де він перебуває в незарядженій H₆КО – формі. Очевидно, взаємодія КО з поверхнею СГ-ПГМГ здійснюється за електростатичним механізмом за рахунок взаємодії гуанідинових груп поверхні сорбенту з сульфо- та карбоксильними групами барвника. Це підтверджує той факт, що вилучення КО з розчину зменшується при pH більше 8, коли частка цих форм є незначною.

Встановлено, що при вилученні з розчинів КО досліджуваним сорбентом час встановлення сорбційної рівноваги не перевищує 5 хвилин. Лінійний ріст адсорбції (ізотерма типу С) барвника на СГ-ПГМГ спостерігається слідом за початковим станом адсорбції, який можна описати ізотермою L-типу. Наступна лінійна ділянка з виходом на насичення дозволяє її віднести до LC2-типу і вказує на постійний розподіл КО між розчином і сорбентом [12,13]. Такі ізотерми досить часто спостерігаються для мікропористих адсорбентів при адсорбції барвників, коли відбувається збільшення поверхні адсорбенту пропорційно кількості адсорбованої речовини (від-

бувається розкриття раніше недоступної поверхні – механізм замка на застібці, блискавки). Сорбційна ємність за КО, розрахована з ізотерми сорбції при рН 4 становить 0,013 ммоль/г.

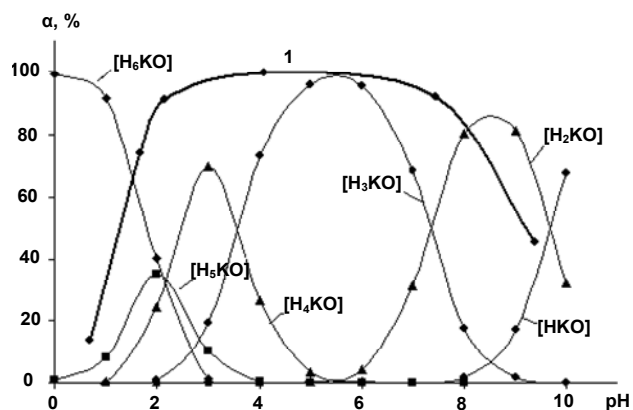


Рис. 1. Діаграма розподілу форм КО в розчині залежно від рН і залежність сорбції КО від рН на СГ-ПГМГ (1): $V=25 \text{ см}^3$, $m=0,1 \text{ г}$, $C_{\text{КО}}^0=4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $\tau=30 \text{ хв}$.

З метою з'ясування можливості використання СГ-ПГМГ-КО в аналітичній практиці була досліджена його стійкість в залежності від рН (рис.2). В оптимальній області рН = 3-7 десорбція барвника з поверхні становить менше 2%. Це свідчить про перспективу використання даної аналітичної форми КО в аналізі. Кількісна десорбція КО з поверхні модифікованого сорбенту здійснюється в динамічних умовах 0,1 М НСІ.

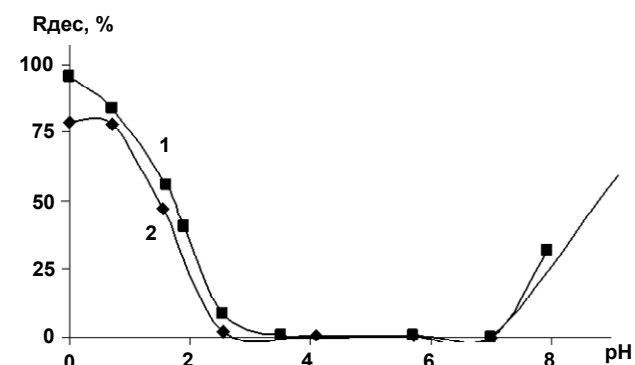


Рис. 2. Десорбція КО в динамічному (1) і статичному (2) режимах 0,1 М НСІ: $C_{\text{КО}}=0,013 \text{ ммоль/г}$; $V_{\text{НСІ}}=10 \text{ см}^3$; $m=0,1 \text{ г}$; $v=2 \text{ см}^3/\text{хв}$ чи $\tau=30 \text{ хв}$

З метою визначення можливості використання нової аналітичної форми КО для концентрування V(V), досліджено сорбційні властивості СГ-ПГМГ-КО по відношенню до вказаного іону. Сорбція ванадію вивчена в статичних та динамічних умовах в залежності від рН, часу контакту фаз і концентрації ванадію в розчині. Залежність сорбції від рН і часу контакту фаз вивчали в області низьких концентрацій V(V) ($<10^{-4} \text{ М}$), щоб уникнути утворення полімерних частинок ванадію.

При динамічних умовах сорбція ванадію є кількісною в області рН 3,5–6, тоді як в статичних умовах максимальна сорбція спостерігається у вузькому інтервалі рН 4–5 і досягає лише 77% (рис.3а). Значення коефіцієнтів розподілу в оптимальній області рН для динамічних умов склали $2,3 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$. Діапазон рН максимального вилучення ванадію збігається з діапазоном рН утворення комплексів V(V) з КО у водних розчинах [1].

Порівнюючи отримані результати сорбції з даними діаграми розподілу форм V(V) в розчині залежно від рН (рис. 3б), можна зробити висновок, що ванадій сорбується у вигляді VO_3^- .

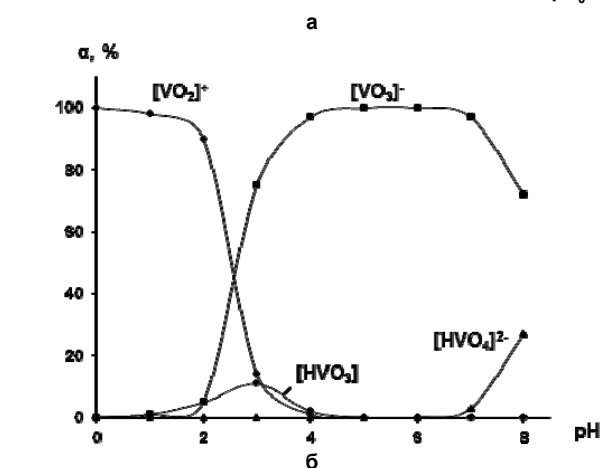
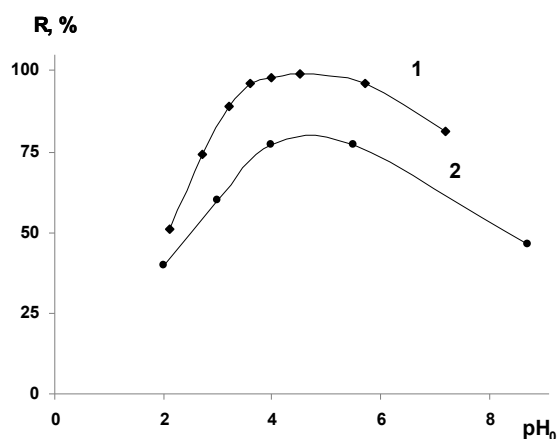


Рис. 3. Залежність сорбції V(V) від рН (а) на СГ-ПГМГ-КО в динамічному (1) і статичному (2) режимах: $V=25 \text{ см}^3$, $m=0,1 \text{ г}$, $C_{\text{V}}^0=7,5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ (4 мкг/см^3); $\tau=30 \text{ хв}$; і діаграма розподілу форм V(V) в розчині залежно від рН (б): константи рівноваги взяті в [1].

В оптимальних умовах кислотності, сорбційна рівновага при вилученні V(V) сорбентом СГ-ПГМГ-КО встановлюється менш ніж за 5 хвилин при статичному режимі сорбції чи при швидкості пропускання розчину $<2 \text{ см}^3/\text{хв}$ – в динамічному.

При порівнянні десорбції ванадію з поверхні сорбенту 0,1-1 М НСІ і HNO_3 в динамічному режимі встановлено, що найкращим елюентом є 1М НСІ. Ванадій при цьому десорбується з поверхні кількісно у вигляді комплексу з КО, що дозволяє проводити його визначення безпосередньо після десорбції спектрофотометричним методом. Для підтвердження цього ми проводили визначення V(V) методом "введено-знайдено". Через колонку, що містить 0,1 г СГ-ПГМГ-КО пропускали 25 см^3 розчинів з вмістом V(V) 25, 50 і 100 мкг при рН 4. Швидкість пропускання розчину – $<2 \text{ см}^3/\text{хв}$. Після цього ванадій десорбували 10 см^3 1М НСІ у вигляді комплексу з КО, створювали рН 4 додаванням 1М NaOH і визначали вміст ванадію(V) спектрофотометричним методом з вимірюванням поглинання його комплексу з КО при $\lambda=540 \text{ нм}$, порівнюючи отримані значення з градувальним графіком. Ванадій був знайдений в кількостях, відповідних 98–99% від введеного.

Таким чином, створена нами нова форма аналітичного реагенту, а саме ксиленолового оранжевого, закріпленого на силікагелі з іммобілізованим ПГМГ, є перспективною для сорбційно-спектроскопічного визначення ванадію(V). За своїми характеристиками отриманий сорбент не поступається хімічно модифікованому силікагелю з групами імідооцтової кислоти [14], проте його значною перевагою є проста синтезу, поряд з низькою вартістю витратних малотоксичних матеріалів.

Список використаних джерел

1. Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безрукова И.Я. Аналитическая химия ванадия. М.: Наука, 1981, 215 с.
Muzgin V.N., Hamzina L.B., Zolotavin V.L., Bezrukova I.Ja. Analytical chemistry of vanadium. Moscow, Science, 1981, 215 p. (in Russian).
2. Брыкина Г.Д., Лебедева Г.Г., Агапова Г.Ф. Журн. аналит. химии, 1990, 45(9), 1838.
Brykina G.D., Lebedeva G.G., Agapova G.F. Zhurnal Analiticheskoi Khimii, 1990, 45(9), 1838.
3. Трутнева Л.М., Швоева О.П., Савин С.Б. Журн. аналит. химии, 1989, 44(10), 1804.
Trutneva L.M., Shvoeva O.P., Savin S.B. Zhurnal analiticheskoi khimii, 1989, 44(10), 1804.
4. Холин Ю.В., Корнеев С.В., Христенко И.В., Pissetti F., Gushikem Y. Методы и объекты химического анализа, 2008, 3(1), 64–74.
Holin Ju.V., Korneev S.V., Hristenko I.V., Pissetti F., Gushikem Y. Metody i ob'ekty himicheskogo analiza, 2008, 3(1), 64–74.
5. Zaporozhets O.A., Tsyukalo Ye. Talanta, 2002, 58, 861–868.
6. Запорожец О.А., Цюкало Л.Е. Журн. аналит. химии, 2004, 59(4), 434–439.
Zaporozhchec O.A., Cjukalo L.E. Zhurnal analiticheskoi khimii, 2004, 59(4), 434–439.
7. Trofimchuk A.K., Maglovana T.V., Leshchenko V.N. Polish. J. Chem., 2008, 82, 453–459.
8. Лещенко В.Н., Андрианова Е.Б., Грицкив А.Я., Трофимчук А.К. Укр. хим. журнал, 2010, 76(4), 9–15.
Leshchenko V.N., Andrianova E.B., Grickiv A.Ja., Trofimchuk A.K. Ukrainskii khimicheskii zhurnal, 2010, 76(4), 9–15.
9. Трохимчук А.К., Магльована Т.В., Баранова Г.И. Патент 81830. Україна, 2008.
Trokhymchuk A.K., Mahl'ovana T.V., Baranova H.I. Patent of Ukraine 81830, 2008 (in Ukrainian).
10. Murakami M., Yoshino T., Harasawa S. Talanta, 1967, 4, 1293–1307.
11. Ghjilvand M.B., Bamdad F., Chasemi J. Talanta, 1998, 46, 875–894.
12. Giles C.H., MacEwan T.N., Nakhwa S.N., Smith D. J. Chem. Soc., 1960, 9, 3973–3993.
13. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1986, 448 с.
Parfit G., Rochester K. Adsorption from solutions onto solid surfaces. Moscow, Mir, 1986, 448 p. (in Russian).
14. Садикова З.А., Тихомирова Т.И., Лапук А.В., Фадеева В.И. Журн. аналит. химии, 1997, 52(3), 234–236.
Sadikova Z.A., Tihomirova T.I., Lapuk A.V., Fadeeva V.I. Zhurnal analiticheskoi khimii, 1997, 52(3), 234–236.

Надійшла до редколегії 19.03.15

А. Трофимчук, д-р хим. наук, Е. Андрианова, канд. хим. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
Е. Сирьк, асп., olena-siryk@yandex.ua
Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины, Киев

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ФОРМА СИЛИКАГЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО КСИЛЕНОЛОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ, ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ(V)

Получен сорбент на основе силикагеля последовательно модифицированного полигексаметиленгуанидином и ксиленоловым оранжевым. Изучены закономерности сорбции и десорбции ванадия(V) на полученном сорбенте в статическом и динамическом режимах. Показано перспективность использования сорбента для определения ванадия(V) спектрофотометрическим методом.
Ключевые слова: сорбция, силикагель, ксиленоловый оранжевый, ванадий.

A. Trokhymchuk, Dr. Sci., O. Andrianova, PhD
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv
O. Siryk, PhD-Student, olena-siryk@yandex.ua
F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv

ANALYTICAL FORM OF SILICA MODIFIED BY XYLENOL ORANGE FOR THE DETERMINATION OF VANADIUM(V)

Silica gel based sorbent (SG) sequentially modified by polyhexamethylene guanidine (PHMG) and xylene orange (XO) was obtained. It is found that XO quantitatively recover from solution in a wide range of pH 3-7, which corresponds to its presence in solution in anionic form. Fixation of XO on SG-PHMG-surface is realized due to electrostatic interaction between guanidine groups of the sorbent surface with sulfo- and carboxyl groups of the dye. Quantitative desorption of XO occurs in the dynamic conditions by 0.1 M HCl. Sorption of vanadium (V) occurs in the form of anion VO_3^- . Reduction of contents of this form, which occurs in subacid and alkaline conditions, leads to a decrease in the degree of extraction of vanadium. Quantitative sorption of vanadium in dynamic mode occurs in the range of pH 3.5-6 whereas in static conditions, maximal sorption observed at pH range of 4-5 and is only 77%. Distribution coefficient in optimal pH conditions for dynamic sorption is $2.3 \cdot 10^4 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Desorption of vanadium from the surface of the sorbent using 1M HCl in static conditions is quantitative and allows to conduct its further determination by spectrophotometric method.

Characteristics of the obtained sorbent is not inferior chemically modified silica with iminodiacetic acid groups, however, has a significant advantage in simplicity and environmental security of synthesis, low cost and availability of consumables and the possibility of determination of vanadium(V) directly after desorption by spectrophotometric method.

Keywords: sorption, silica gel, xylene orange, vanadium.

УДК 543.48: 543.6: 54.06

А. Паустовська, асп., anastassin89@gmail.com,
О. Запорожець, д-р хим. наук,
К. Поліщук, асп.,
А. Коноваленко, студ.
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

АДСОРБЦІЙНО ЗАКРІПЛЕНА НА АЕРОСИЛІ ІНДИКАТОРНА СИСТЕМА "Zr(IV)-АРСЕНАЗО I" ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ФЛУОРИДУ У ВОДІ, ЗАСОБАХ ДОГЛЯДУ ЗА РОТОВОЮ ПОРОЖНИНОЮ ТА БІОАКТИВНИХ ДОБАВКАХ

Запропоновано методику сорбційно-спектроскопічного визначення 0,04–1,0 мг/л флуориду за забарвленням закріпленого на модифікованому тетрадециламонії бромідом аеросилі комплексу Zr(IV) з Арсеназо I. Заважаючий вплив гідрофосфатів та сульфатів усували додаванням Барю хлориду. Апробація методики на зразках бутильованої води, засобів догляду за ротовою порожниною та вітамінно-мінерального комплексу свідчить про задовільну правильність та відтворюваність результатів.

Ключові слова: флуорид, арсеназо I, цирконій, четвертинна амонієва сіль.

Вступ. Флуорид є важливим мікроелементом для людського життя та здоров'я. Оскільки нестача флуориду в організмі призводить до виникнення карієсу, його вводять до засобів догляду за ротовою порожниною

та біологічно-активних добавок [1; 2]. Однак, потрапляння надлишкових кількостей флуориду до організму людини сприяє розвитку важкого захворювання – флюорозу, а також порушенням мови, пам'яті, нейророзла-