

defined reduction wave with $E = -1.1$ V. We performed the cyclic voltammetric (CV) experiments and chose an optimal supporting electrolyte and the optimal conditions for the pretreatment. It was found that the peak current of nitrate increases with the increase of Cl^- concentration and is stable in the range $(2-3) \cdot 10^{-1}$ mol/l. The pH value from 3.5 to 6.0 does not influence the reaction on an electrode.

The developed sensor was used to directly determine of nitrate in artificial seawater without of any sample preparation. Potentiometry with standard procedure of Cl^- precipitation was used to validate all the results. The values obtained by both methods were in good agreement with each other.

Key words: voltammetry, glassy carbon electrode, nitrate, sea water.

УДК 541.183:543.4.062:543.41:546.24:546.86

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1\(56\).3](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1(56).3)

В. Верба, канд. хім. наук,
О. Запорожець, д-р хім. наук,
І. Кухаренко, студ.,
Є. Кульбака, студ.,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

СОРБЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ СТИБІЮ І ТЕЛУРУ НА МОДИФІКОВАНОМУ СИЛІКАГЕЛІ

Статтю присвячено розробці твердофазного реагенту на основі іммобілізованого на силікагелі ЧАС – тринілоктадециламонію хлориду і створенню на його основі сорбційно-спектроскопічних та візуальних тест-методик визначення $Sb(III)$ та $Te(IV)$. Досліджено взаємодію аніонних йодидних комплексів стибію та телуру з іммобілізованою на силікагелі ЧАС. Установлено, що вона відбувається за іон-асоціативним механізмом. Оптимізовано умови сорбційного вилучення аніонних комплексів металів. Вивчено вплив сторонніх іонів на ступінь вилучення досліджуваних елементів і величину аналітичного сигналу, запропоновано способи його усунення. На підставі проведених досліджень розроблено сорбційно-спектроскопічні та візуальні тест-методи визначення $Sb(III)$ і $Te(IV)$ у лікарських гомеопатичних препаратах.

Ключові слова: твердофазні реагенти, іммобілізація, іонні асоціати, стибій(III), телур(IV).

Вступ. Сتيبій та його сполуки широко використовуються в промисловості, що робить його одним із пріоритетних забруднювачів повітря та водного середовища. Переважно використовується у вигляді свинцевих та олов'яних сплавів для акумуляторних пластин, кабельних оболонок, підшипників, поліграфічних сплавів, застосовується при виробництві діодів, інфрачервоних детекторів. У медичній практиці ліки, що містять стибій, використовують як протипротозойні засоби. Надлишок стибію вибірково концентрується в щитовидній залозі, печінці, селезінці. Сتيبій і його сполуки отруйні. Проявом токсичної дії стибію є різноманітні порушення функцій людського організму [1–3].

В Україні офіційних обмежень на вміст стибію у водах різних категорій немає. Однак ВООЗ нормує вміст даного елемента у питних водах на рівні 5 мкг/л [4]. У деяких країнах також встановлено гранично допустимі норми стибію в продуктах харчування, зокрема напоях (соках). Особливо небезпечним джерелом стибію є емальований посуд, з якого він легко вилучається кислотами.

Одним з найбільш поширених методів визначення стибію залишається простий у виконанні фотометричний йодидний метод [5, 6]. Головною його вадою є недостатня чутливість, на відміну від інших фотометричних методів визначення стибію, що ґрунтуються на екстракції іонних асоціатів із основними барвниками чи утворенні відновлених гетерополексів (ГПК) [5–7]. Вони високочутливі та селективні, але водночас трудомісткі та мають низьку відтворюваність результатів аналізу.

У літературі нами не знайдено інформації щодо тестових систем для визначення стибію.

Останнім часом телур все частіше стає предметом дослідження хіміків-аналітиків. Телур – біологічно активний елемент, його концентрація в навколишньому середовищі суворо регламентується. Відповідно до санітарних правил і норм гранично допустима концентрація телуру в питній воді становить 0,01 мг/л [4].

Більшість спектрофотометричних методів (СФ) визначення телуру ґрунтуються на використанні забарвлених, переважно жовтих, комплексів телуру(IV) з органічними та неорганічними реагентами [5, 8, 9]. Для визначення телуру часто застосовують тіосечовинний

метод, екстракційно-фотометричний метод з використанням вісмутіолу II. Серед тестових методів було запропоновано метод визначення телуру(IV), що базується на його реакції з вісмутіолом II, іммобілізованим на папері, а також малахітовим зеленим, іммобілізованим на віскозній тканині, як реагентом для швидкого визначення телуру(IV) за інтенсивністю забарвлення іонного асоціату реагенту з телуромолібденовою ГПК [10].

Однак найбільш поширеним методом визначення телуру залишається фотометричний йодидний метод [5, 8, 9]. Головний недолік – недостатня чутливість, на відміну від інших фотометричних методів визначення телуру.

Створення комбінованих методів аналізу на основі твердофазних аналітичних реагентів стало перспективним напрямом сучасної аналітичної хімії. Переваги таких методів загальновідомі. За рахунок простого адсорбційного закріплення четвертинних амонієвих солей (ЧАС) силікагелі (СГ) набувають властивостей аніоніту, що дозволяє поєднувати операції концентрування та детектування безпосередньо у фазі концентрату. Сорбція забарвлених сполук на модифікованих носіях відкриває нові можливості для створення комбінованих спектрометричних методик і тест-систем для експрес-аналізу [11–16].

Метою даної роботи було вивчення взаємодії стибію(III) та телуру(IV) у формі йодидних комплексів з іммобілізованою на силікагелі ЧАС – хлоридом тринілоктадециламонію (ТНОДА), розробка сорбційно-спектроскопічних і візуально-тестових методик визначення даних металів та їх апробація на реальних об'єктах.

Матеріали і методи дослідження. У роботі використовували ЧАС-СГ, отриманий адсорбційною модифікацією силікагелю ТНОДА [17], ємність сорбенту становить 0,12 ммоль/г. Воду очищали згідно з рекомендаціями [18]. Сорбент послідовно промивали насиченим розчином NaCl у присутності $Na_2S_2O_3$ і бідистильованою водою до негативної реакції на хлорид. Сушили на повітрі, а потім у сушильній шафі за температури 353 ± 1 К. Стандартний розчин телуру(IV) готували розчиненням наважки елементарного телуру в концентрованій нітратній кислоті у присутності хлоридної кислоти. Використовували $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 0,5H_2O$ (х.ч.), KI (ос.ч.), H_2SO_4 (х.ч.), HCl (х.ч.), аскорбінову кислоту (х.ч.), сечовину (ос.ч.) [19]. Вихідні розчини реагентів готували за наважкою

[20], менш концентровані розчини отримували з вихідних розбавленням бідистильованою водою безпосередньо перед експериментом. Світлопоглинання розчинів реєстрували за допомогою КФК-2, КФК-3, спектрофотометрів UNICO UV-2800, ЮНИКО 1201, VARIAN Cary 50 UV-Visible. Спектри дифузного відбиття (СДВ) реєстрували спектрофотометром SPECORD M-80. Функцію Гуревича – Кубелки – Мунка розраховували за формулою $F(R) = (1-R)^2/2R$, де R – коефіцієнт дифузного відбиття.

Сорбцію йодидних комплексів стибію(III) та телуру(IV) проводили за статичних умов перемішуванням магнітною мішалкою наважки ЧАС-СГ із 10–50 мл водних розчинів, що містили оптимальні кількості реагентів за даного значення рН, упродовж 1–60 хв. Сорбент відділяли декантацією, вимірювали світлопоглинання розчинів. Залишкову концентрацію комплексів стибію та телуру в розчині визначали фотометрично за реакцією йодидом. Поглинання розчинів вимірювали відносно розчину порівняння, що містив усі компоненти, окрім металу при $\lambda = 315$ нм для стибію та $\lambda = 420$ нм телуру відповідно. Концентрацію стибію та телуру визначали за градувальними графіками (ГГ) з використанням стандартних розчинів. Рівняння ГГ мають вигляд:

$$\Delta A_{315} = (0,220 \pm 0,005) + (0,010 \pm 0,005) \cdot C(\text{Sb(III)}),$$

$$10^{-5}, \text{ моль/л},$$

$$\Delta A_{420} = (0,025 \pm 0,019) + (0,181 \pm 0,008) \cdot C(\text{Te(IV)}),$$

$$10^{-5}, \text{ моль/л}.$$

Ємність сорбентів (a , моль/г) розраховували за формулою

$$a = (C - [C]) \cdot V/m,$$

де C і $[C]$ – вихідна та рівноважна концентрація іонів у розчині; V – об'єм розчину, л; m – маса сорбенту, г.

Результати дослідження та їх обговорення. Дослідження залежності ступеня вилучення стибію(III) від об'єму розчину та маси сорбенту свідчить про те, що оптимальними є маса сорбенту 0,020 г та об'єм розчину 25,0 мл. За даних умов аніонний комплекс сорбується на 98 %. Максимальний коефіцієнт концентрування дорівнює 1,25 л/г. Сорбційна рівновага в системі встановлюється впродовж 20 хв. Концентрація сульфатної кислоти в кінцевому розчині 1 моль/л, а концентрація KI становить 5 %, що відповідає оптимальним умовам перебігу реакції утворення йодидного комплексу стибію. В оптимальних умовах ізотерма сорбції має Н-форму (рис. 1). Ділянка хемосорбції ізотерми свідчить про велику спорідненість комплексу до поверхні сорбенту та його гідрофобність.

На рис. 2 наведено спектри поглинання йодидного комплексу стибію(III) на поверхні модифікованого сорбенту. Форма спектрів твердофазних зразків свідчить про утворення на поверхні сорбенту іонного асоціату $\text{CHAS}^+\text{SbI}_4^-$ і прямо пропорційну залежність між концентрацією стибію та аналітичним сигналом.

На підставі проведених досліджень було розроблено методики визначення стибію методом твердофазної спектрофотометрії (ТСФ) та за спектрами дифузного відбиття (СДВ) (рис. 3), метрологічні характеристики яких наведено в табл. 1.

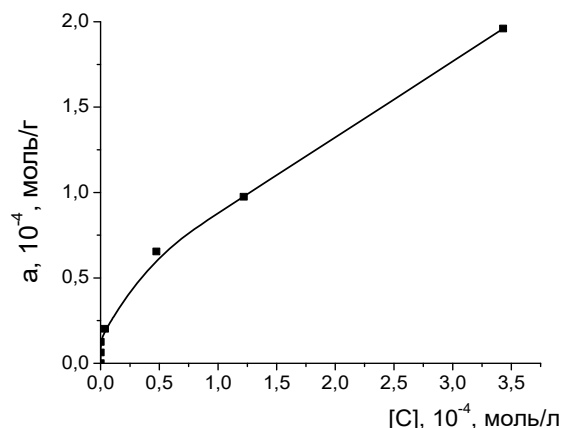


Рис. 1. Ізотерма сорбції стибію(III)
($V = 25$ мл, $m = 0,02$ г, $\tau = 20$ хв, $T = 293$ К)

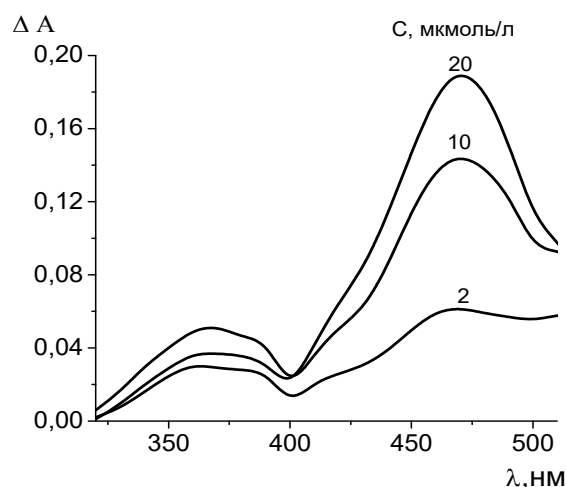


Рис. 2. Спектри поглинання йодидного комплексу Sb(III) на СГ-ТНОДА

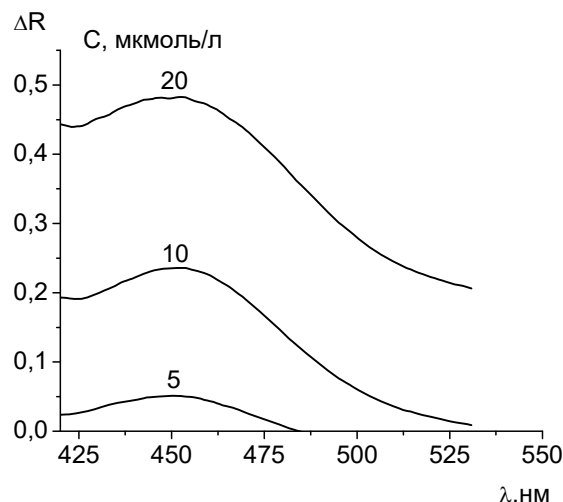


Рис. 3. Спектри дифузного відбиття йодидного комплексу Sb(III) на СГ-ТНОДА

Таблиця 1

Метрологічні характеристики розроблених методик визначення стибію

Метод детектування	Рівняння ГГ	МВ, мкг/проба
ТСФ	$\Delta A_{470} = (0,03 \pm 0,02) + (0,09 \pm 0,02) \cdot C(\text{Sb(III)}), 10^{-5}, \text{ моль/л}$	6
СДВ	$\Delta R_{450} = (-0,07 \pm 0,04) + (0,20 \pm 0,03) \cdot C(\text{Sb(III)}), 10^{-5}, \text{ моль/л}$	6

Також було розроблено стандартну кольорову шкалу для візуального тест-визначення (ВТ) стибію(III) в межах 6–60 мкг/пробі. Для її отримання сорбували

йодидний комплекс стибію(III) з відомою концентрацією металу в оптимальних умовах на поверхню модифікованого силікагелю.

Дослідження заважаючого впливу сторонніх іонів показало, що кратні кількості (моль/л) металів: W – 4, Sn – 5, Pb – 10, Cu – 20, Mo – 30 не заважають визначенню стибію за розробленими методиками. Однак визначенню стибію найбільш сильно заважає бісмут, йодидний комплекс $[SbI_4]^-$ якого поглинає світло у всьому діапазоні спектра. Визначати стибій у присутності бісмуту можна лише

за різницею аналітичних сигналів йодидних комплексів даних металів, змінюючи концентрацію йодиду, коли бісмут вже утворює комплекс, а стибій ще ні.

Розроблені методики були апробовані на реальному об'єкті – гомеопатичному препараті "Antimonium tartaricum". Аналіз проводили методом введено-знайдено. Результати наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Визначення добавок Sb(III) за СДВ та ВТ у гомеопатичному препараті "Antimonium tartaricum" (n=3, P=0,95)

Введено, мкг /проба	Знайдено, мкг /проба			
	СДВ		ВТ	
	$x \pm \Delta x$	S_r	$x \pm \Delta x$	S_r
0	6 ± 1	0,1	<6	0
30	30 ± 3	0,09	30 ± 10	0,16
60	55 ± 10	0,2	60 ± 20	0,30

Дослідження залежності ступеня вилучення телуру (IV) від об'єму розчину та маси сорбенту свідчить про те, що оптимальними є маса сорбенту 0,050 г та об'єм розчину 25,0 мл. За даних умов ступінь сорбції сягає близько 80 %. Максимальний коефіцієнт концентрування дорівнює 0,4 л/г. Сорбційна рівновага в системі встановлюється впродовж 15 хв. Концентрація хлоридної кислоти в кінцевому розчині 0,2 моль/л, а концентрація KI становить 0,4 моль/л, що відповідає оптимальним умовам перебігу реакції утворення йодидного комплексу телуру.

В оптимальних умовах побудовано ізотерму сорбції, її можна віднести до L-типу (рис. 4).

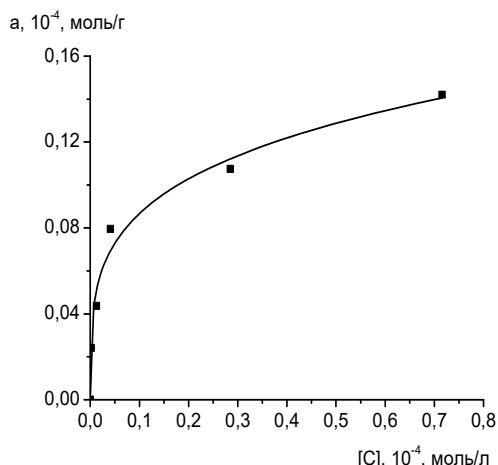


Рис. 4. Ізотерма сорбції телуру(IV)
(V = 25,0 мл, m = 0,0500 г, τ = 15 хв, T = 293 К)

На рис. 5 наведено спектри дифузного відбиття твердофазних зразків. Їхня форма свідчить про утворення на поверхні сорбенту іонного асоціату $ЧАС^+TeI_6^{2-}$ і прямо пропорційну залежність між концентрацією телуру та аналітичним сигналом, що стало підставою для розробки методики за спектрами дифузного відбиття з межею виявлення 0,064 мг/л. Рівняння ГГ має вигляд:

$$\Delta R_{440} = (0,526 \pm 0,001) + (0,157 \pm 0,001) \cdot C_{Te(IV)}, 10^{-5}, \text{ моль/л.}$$

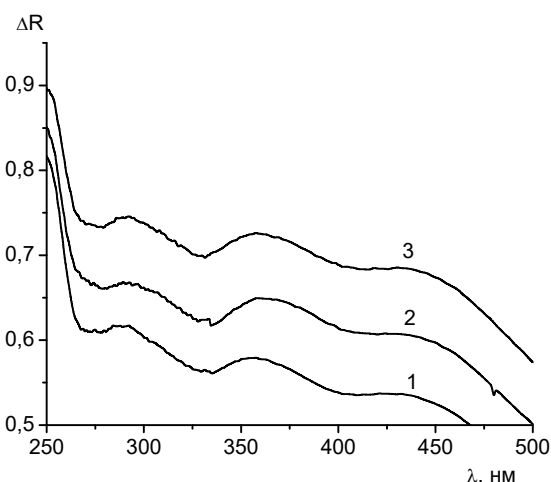


Рис. 5. Спектри дифузного відбиття йодидного комплексу $Te(IV)$ на СГ-ТНОДА. $C_{Te(IV)}, \text{ моль/л.}$:
1 – $5 \cdot 10^{-7}$; 2 – $5 \cdot 10^{-6}$; 3 – $1 \cdot 10^{-5}$

Забарвлення твердофазних зразків із сорбованим аналітом стало основою для розробки візуальної тест-методики визначення телуру. Розроблена стандартна кольорова шкала для визначення телуру(IV) в межах 1,6–32 мкг/пробі. Її отримували сорбцією йодидного комплексу телуру(IV) з відомою концентрацією металу в оптимальних умовах модифікованим силікагелем.

Дослідження заважаючого впливу сторонніх іонів показало, що 100-кратні кількості іонів нікелю, кобальту, калію, нітратів, сульфатів, хлоридів не заважають визначенню телуру за розробленими методиками.

Розроблені методики були апробовані на реальному об'єкті – гомеопатичному препараті "Tellurium Metallicum". Аналіз проводили методом введено-знайдено. Результати наведено в табл. 3.

У табл. 4 наведено метрологічні характеристики відомих із літератури та розроблених методик визначення телуру.

Таблиця 3

Визначення добавок $Te(IV)$ за СДВ у гомеопатичному препараті "Tellurium Metallicum" (n=3, P=0,95)

Введено, мкг /проба	Знайдено, мкг /проба	
	$x \pm \Delta x$	S_r
0	$0,64 \pm 0,12$	0,08
0,64	$1,28 \pm 0,04$	0,01
1,28	$1,88 \pm 0,12$	0,03

Таблиця 4

Характеристика розроблених і відомих із літератури методик визначення телуру

Реагент	Носій, модифікатор	Метод детектування	МВ, мг/л
Тіосечовина		СФ	0,25
Вісмутіол II		СФ	0,2
Малахітовий зелений	Віскозна тканина	ВТ	0,01
Вісмутіол II	Папір	ВТ	1
Йодид	СГ, ТНОДА	СДВ	0,064
Йодид	СГ, ТНОДА	ВТ	0,064

Висновки. Запропоновані сорбційно-спектрометричні методики визначення стибію та телуру порівняно з відомими з літератури методиками є більш простими та дешевими, не потребують застосування органічних реагентів і складного обладнання, а тестові методики придатні для візуальної напівкількісної оцінки вмісту елементів, зокрема у фармпрепаратах. Порівняно зі стандартною екстракційно-фотометричною методикою визначення стибію з кристалічним фіолетовим розроблені методики дещо поступаються за чутливістю, проте вигідно відрізняються меншою трудомісткістю та експресністю, вони екобезпечні й мають кращу відтворюваність результатів аналізу. Розроблені методики визначення телуру є більш чутливими.

Список використаних джерел

1. Перепилиця О. П. Екохімія та ендоекологія елементів : довідник з екологічного захисту. К. : НУХТ, Екохім., 2004. 736 с.
2. Perepylytsia O. P. Ecochemistry and Endoecology of Elements: Handbook of Environmental Protection. Kyiv, NUFF, Ecochem. 2004, 736 p. (In Ukrainian).
3. Токсикологическая химия : учеб. для вузов / под ред. Плетеневой Т. В. М. : ГЭОТАР-Медиа, 2005. 512 с.
4. Pleteneva T. V. (Ed.) Toxicological chemistry : A textbook for universities. Moscow : NEOTAR- Media, 2005. 512 p. (In Russian).
5. Бандман А. Л., Волкова Н. В., Грекова Т. Д. Вредные химические вещества. Неорганические соединения V–VIII групп : справ. изд. Л. : Химия, 1989. 592 с.
6. Bandman A. L., Volkova N. V., Hreкова T. D. Harmful chemicals. Inorganic compounds of V–VIII groups : ref. ed. Leningrad : Khimiya, 1989. 592 p. (In Russian).
7. Фомин Г. С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам : энциклопедический справочник. М. : Альтернатива, 1995. 624 с.
8. Fomin G. S. Water. Control of chemical, bacterial and radiation safety according to international standards : Encyclopedic Handbook. Moscow : Alternative, 1995. 624 p. (In Russian).
9. Marczenko Z., Balcerzak M. Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. Warszawa : Wydawnictwo Naukowe PWN, 1998. 526 p.
10. Немодрук А. А. Аналитическая химия сурьмы. М. : Наука, 1978. 220 с.
11. Nemodruk A. A. Analytical chemistry of antimony. Moscow : Nauka, 1978. 220 p. (In Russian).
12. Smichowski P., Camara Y. M. C. Fresenius J. Anal. Chem. 1998. 360. 623–629.
13. Назаренко И. И., Ермаков А. Н. Аналитическая химия селена и теллура. М. : Наука, 1971. 252 с.
14. Nazarenko I. I., Ermakov A. N. Analytical chemistry of selenium and tellurium. Moscow : Nauka, 1971. 252 p. (In Russian).
15. Johnson R. A., Kwan F. P. Anal. Chem. 1951. 23. 4. 651–653.
16. Amelin V. G., Koroleva O. V. J. Anal. Chem. 2009. 64. 12. 1275–1278.
17. Zaporozhets O. A., Gaver O. M., Sukhan V. V. Russ. Chem. Rev. 1997. 66. 7. 637–646.
18. Zaporozhets O. A., Nadzhafova O. Yu., Verba V. V., Dolenko S. A., Keda T. Ye., Sukhan V. V. Analyst. 1998. 123. 1583–1586.
19. Verba V. V., Zaporozhets O. A., Sukhan V. V., Kravchenko S. M., Грушко І. О. Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки. 2000. 18. 80–83.
20. Verba V. V., Zaporozhets O. A., Sukhan V. V., Kravchenko S. M., Hrushko I. O. NaUKMA Research Papers. Chemical sciences. 2000. 18. 80–83 (In Ukrainian).
21. Verba V. V., Zaporozhets O. A., Sukhan V. V. Наукові записки НаУКМА. 2002. 20 (спец. випуск). II. 490–492.
22. Verba V. V., Zaporozhets O. A., Sukhan V. V. NaUKMA Research Papers. 2002. 20 (special issue). II. 490–492 (In Ukrainian).
23. Verba V. B., Zaporozhets O. A., Melenniy A. B. Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. 2001. 37. 50–53.
24. Verba V. V., Zaporozhets O. A., Melenniy A. B. Visnyk Kyivs'koho universytetu. Khimiia. 2001. 37. 50–53.
25. Verba V. B., Ярмоленко О. С., Турчин В. О., Зaporozhets O. A., Sukhan V. B. Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки і технології. 2005. 42. 35–92.
26. Verba V. V., Yarmolenko O. S., Turchyn V. O., Zaporozhets O. A., Sukhan V. V. NaUKMA Research Papers. Chemical sciences and technology. 2005. 42. 35–92.
27. Zaporozhets O. A., Nadzhafova O. Yu., Zubenko O. I., Yschenko V. B., Trachevskiy V. V., Sukhan V. V. Ukr. khim. Zhurnal. 1995. 61. 9. 64–69 (In Russian).
28. Чупахин М. С., Сухановская А. И. Методы анализа чистых химических реактивов. М. : Химия, 1984. 280 с.
29. Chupakhin M. S., Sukhanovskaya A. I. Methods of analysis of pure chemicals. Moscow : Khimiya, 1984. 280 p. (In Russian).
30. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М. : Мир, 1971. 503 с.
31. Marchenko Z. Photometric determination of elements. Moscow : Mir, 1971. 503 p. (In Russian).
32. Коростылев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М. : Наука, 1964. 399 с.
33. Korostylev P. P. Preparation of solutions for chemical analytical work. Moscow : Nauka, 1964. 399 p. (In Russian).

Надійшла до редколегії 04.11.19

В. Верба, канд. хим. наук,
О. Запорожец, д-р хим. наук,
И. Кухаренко, студ.,
Е. Кульбака, студ.,

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТИБИЯ И ТЕЛЛУРА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ СИЛИКАГЕЛЕ

Статья посвящена разработке твердофазного реагента на основе иммобилизованного на силикагеле ЧАС – тринонилоктадециламония хлорида, созданию на его основе сорбционно-спектрометрических и визуальных тест-методик определения Sb(III) и Te(IV). Исследовано взаимодействие анионных иодидных комплексов стибия и теллура с иммобилизованной на силикагеле ЧАС. Установлено, что оно осуществляется по ион-ассоциативному механизму. Оптимизированы условия сорбционного извлечения анионных комплексов металлов. Изучено влияние посторонних ионов на степень извлечения исследуемых элементов, а также на величину аналитического сигнала, предложены способы его устранения. На основе проведенных исследований разработаны сорбционно-спектрометрические и визуальные тест-методики определения Sb(III) и Te(IV) в лекарственных гомеопатических препаратах.

Ключевые слова: твердофазные реагенты, иммобилизация, ионные ассоциаты, стибий(III), теллур(IV).

V. Verba, PhD,
O. Zaporozhets, Dr.Sci.,
I. Kucharenko, Stud.,
E. Kul'baka, Stud.,
National Taras Shevchenko University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

SORPTION PRECONCENTRATION AND DETERMINATION OF ANTIMONY AND TELLURIUM ON MODIFIED SILICA GEL

Antimony and its compounds are widely used in industry, making it one of the priority pollutants of air and the aquatic environment. Excess of antimony is selectively concentrated in a thyroid gland, a liver, a spleen. The manifestation of the toxic effect of antimony is a variety of impaired functions of the human body, so the content of this element in drinking water normalizes is at the level of 5 µg/l. Recently, tellurium has also been increasingly the subject of research by analyst chemists. Tellurium is a biologically active element and its concentrations in the environment are strictly regulated. According to sanitary rules and regulations, the maximum allowable concentration of tellurium in drinking water is 0.01 mg/l.

The article is devoted to the elaboration of solid-phase reagents based on the quaternary ammonium salt (QAS) immobilized on silica gel and to the development on this basis of sorption-spectrometric and visual test-methods of the determination of Sb(III) and Te(IV). The mechanism of the interaction between QAS immobilized on silica gel and the anions iodide complex of antimony and tellurium was studied. It was found that it proceeds by the ion-associative mechanism. Conditions of sorption preconcentration of anionic complexes of elements were optimized. For the quantitative sorption of antimony (III), the weight of the sorbent is 0.020 g and the volume of the solution is 25.0 ml. Under these conditions, the anionic complex is sorbed by 98 %. The maximum concentration ratio is 1.25 l/g. The sorption equilibrium in the system is established in 20 minutes. For the quantitative extraction of tellurium (IV), the optimal weight of the sorbent is 0.050 g and a solution volume of 25.0 ml. Under these conditions, the degree of sorption reaches about 80 %. The maximum concentration ratio is 0.4 l/g. The sorption equilibrium in the system is established in 15 minutes. The influence of foreign ions on the extraction degree of the investigated elements, and also on the magnitude of analytical signal, was studied. Sorption-spectrometric and visual test-methods of the determination of Sb(III) and Te(IV) in pharmaceutical preparation "Antimonium tartaricum" and "Tellurium Metallicum"

Keywords: solid-phase reagents, immobilization, silica gel, ionic associates, solid-phase spectrophotometry, test-methods, Sb(III), Te(IV), pharmaceutical preparations.

УДК 541.11

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1\(56\).4](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1(56).4)

Н. Головата, канд. хім. наук,
golovatanataliya@gmail.com,
Н. Котова, канд. хім. наук,
Н. Усенко, канд. хім. наук,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗПЛАВІВ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ Ge-Mn-Gd

Проаналізовано наявні та розраховано термодинамічні властивості рідких сплавів граничних подвійних систем, що утворюють потрійну Ge-Mn-Gd; визначено енергії Гіббса змішування рідких сплавів системи Ge-Mn-Gd. Для визначення активностей компонентів, енергій Гіббса змішування та ентальпій змішування рідких сплавів систем Ge-Mn(Gd), сплавоутворення яких супроводжується значним виділенням тепла, було застосовано модель ідеального асоційованого розчину. Для розплавів системи Mn-Gd, взаємодія в яких характеризується доволі незначними екзотермічними ефектами, використано модель регулярних розчинів. На базі отриманих для граничних подвійних систем концентраційних залежностей енергій Гіббса змішування визначено поверхню енергій Гіббса змішування розплавів потрійної системи Ge-Mn-Gd за моделлю регулярного розчину із залученням методу Редліха – Кістера – Муггіану. Проведено порівняння отриманої топології проєкцій ізоліній енергій Гіббса із визначеними нами раніше термохімічними властивостями рідких сплавів цієї системи. Порівняльний аналіз вигляду цих поверхонь у системі Ge-Mn-Gd дозволив зробити висновок, що поверхні ΔG і $\Delta_m H$ монотонно зменшуються у напрямку від манганового кута діаграми до сторони трикутника Ge-Gd. Мінімальному значенню термодинамічних характеристик змішування потрійних рідких сплавів відповідає склад, що збігається зі складом найбільш стійкого тугоплавкого інтерметаліду в системі Ge-Gd. З ходу ізоліній енергій Гіббса та інтегральних ентальпій змішування можна зробити також висновок про вплив упорядкування, яке існує в системі Ge-Mn при мольній частці мангану більше 0,7, на властивості потрійних розплавів, розташованих поблизу цієї бінарної системи. Таким чином, топологія ізоліній та великі екзотермічні значення отриманих термодинамічних величин дозволяють зробити обґрунтований висновок про збереження в рідких сплавах системи Ge-Mn-Gd сильної міжчастинкової взаємодії між різномісними компонентами, яка властива системі Ge-Gd у твердому стані.

Ключові слова: манган, гадоліній, германій, рідкі сплави, енергія Гіббса змішування, модель ідеального асоційованого розчину, модель регулярного розчину, метод Редліха – Кістера – Муггіану, ентальпія змішування.

Вступ. Рідкісноземельні інтерметалічні сполуки в потрійних системах RE-Mn-Ge (де RE – рідкісноземельний метал), зокрема GdMnGe, GdMn₂Ge₂, Gd₃Mn₄Ge₄ та GdMn₆Ge₆ [1–5], привертають значну увагу через їхні незвичайні електронні та магнітні властивості. Такі сполуки можуть виявляти антиферомагнітний характер упорядкування із переходом у феримагнітний, парамагнітний і навіть феромагнітний стан під впливом температурного чи магнітного поля або при заміщенні певної частини атомів сполуки атомами деяких інших d- та f-металів. Магнітні властивості вказаних інтерметалідів роблять їх перспективними для використання як магнітних матеріалів. Цікавими та перспективними магнітними матеріалами можуть бути аморфні матеріали, отримані зі сплавів системи Ge-Mn-Gd [6]. Тому інформація про термодинамічні властивості розплавів цієї системи може бути корисною для виробництва магнітних, магнетокалоричних та аморфних матеріалів.

Знання термодинаміки і фазових діаграм є вкрай важливим для матеріалознавчих досліджень як основа для розробки нових матеріалів, а також для управління технологічними процесами виробництва матеріалів.

Раніше у роботі [7] нами представлено калориметричний експеримент для рідких сплавів п'яти перерізів x_{Ge}/x_{Mn} системи Ge-Mn-Gd при температурі 1830 K, а у роботі [8] інтегральні ентальпії змішування модельовано в припущенні адитивності парних взаємодій із застосуванням методу Редліха – Кістера – Муггіану у всьому концентраційному інтервалі. Отримані величини найкращим чином відповідали наявним експериментальним даним. Також у [8] було запропоновано концентраційні інтервали, де можна очікувати легкого утворення аморфних фаз у цій потрійній системі. Проте інші термодинамічні характеристики для розплавів даної системи дотепер не визначено.