



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА  
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

# **СОРБЦІЙНІ МЕТОДИ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ**

МОНОГРАФІЯ

ОДЕСА  
ОНУ  
2025

УДК 543.054:543.4:544.72

C65

Автори:

**Чеботарьов О. М., Снігур Д. В., Щербакова Т. М., Гузенко О. М.,  
Рахлицька О. М., Жуковецька О. М.**

Рецензенти:

**Кожухар В. Я.**, доктор технічних наук, професор, професор кафедри хімічних технологій НУ «Одеська політехніка»;

**Єфрюшина Н. П.**, доктор хімічних наук, професор, провідний науковий співробітник відділу хімії лантанідів Фізико-хімічного інституту імені О. В. Богатського НАН України;

**Тимошук О. С.**, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

*Рекомендовано до друку вченою радою*

*Одеського національного університету імені І. І. Мечникова*

*Протокол № 9 від 20 червня 2023 року.*

C65

**Сорбційні** методи в аналітичній хімії : монографія /  
О. М. Чеботарьов, Д. В. Снігур, Т. М. Щербакова, О. М. Гузенко,  
О. М. Рахлицька, О. М. Жуковецька. – Одеса : Одес. нац. ун-т  
ім. І. І. Мечникова, 2025. – 322 с. : табл., рис.

ISBN 978-966-186-386-5

В монографії розглянуто можливості застосування сорбційного методу для розділення, концентрування та визначення слідових кількостей аналітів різної природи.

Для студентів, аспірантів, викладачів та наукових працівників хімічних спеціальностей.

УДК 543.054:543.4:544.72

ISBN 978-966-186-386-5

© Чеботарьов О. М., Снігур Д. В.,  
Щербакова Т. М., Гузенко О. М.,  
Рахлицька О. М., Жуковецька О. М., 2025  
© Одеський національний університет  
імені І. І. Мечникова, 2025

## ПЕРЕДМОВА

В монографії узагальнено найвагоміші результати в галузі сорбційно-спектроскопічних методів аналізу одержані колективом кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Монографія складається з вступу, 8 розділів, заключення, бібліографії колективу за темою монографії та списку цитованої літератури після кожного розділу.

Автори глибоко вдячні рецензентам д.т.н., проф. В. Я. Кожухарю, д.х.н., проф. Н. П. Єфрюшиній та к.х.н., доц. О. С. Тимошуку, які знайшли час ознайомитись із рукописом.

Колектив авторів також вважає за необхідне висловити свою вдячність колегам, які в різні роки приймали участь у виконанні експериментальних досліджень, результати яких викладені в даній роботі: к.х.н., доц. Г.Ф. Танцюрі, к.х.н., доц. О. М. Захарії, к.х.н., доц. А. І. Стайкову, к.х.н., доц. Г. І. Савенко, к.х.н., доц. Н. М. Малаховій, к.х.н. К. Л. Шафрану, к.х.н. Н. Д. Дику, к.х.н. Ш. М. Буктіту, д.х.н., с.н.с. О. М. Нікіпеловій, к.х.н., доц. С. В. Топорову, к.х.н. Т. М. Ковальчук, к.х.н., доц. Н. В. Кулалаєвій, к.х.н. І. С. Єфімовій, к.х.н. К. В. Бевзюк, докт. філософ. Д. О. Барбалату, докт. філософ. В. П. Дубовому, докт. філософ. К. В. Плюті, Н. А. Борисюк, Т. В. Паладенко, В. А. Мамій, А. Г. Ковальовій, Г. О. Головка, О. М. Курті, О. В. Деревянко, О. О. Лавреці, а також всім нашим студентам, які виконували свої дипломні роботи в напрямку сорбційного концентрування.

Ми сподіваємося, що ця монографія стане в нагоді студентам, аспірантам, викладачам і науковим працівникам хімічних спеціальностей та будемо раді зауваженням й побажанням, які допоможуть її покращити.

## ЗМІСТ

	Стор.
<b>СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ</b> .....	9
<b>ВСТУП</b> .....	11
<b>РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ СОРБЦІЇ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НА ТВЕРДІЙ ПОВЕРХНІ</b> .....	13
1.1. Деякі загальні питання теорії сорбційного концентрування .....	13
1.2. Основні підходи до кількісного опису адсорбції .....	17
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 1</b> .....	23
<b>РОЗДІЛ 2. СОРБЦІЯ ХАРЧОВИХ БАРВНИКІВ СИЛІКАГЕЛЯМИ МОДИФІКОВАНИМИ КАТІОННИМИ ПАР ТА ЇЇ ЗАСТОСУВАННЯ В АНАЛІЗІ</b> .....	24
2.1. До питання про стан поверхні силікагелю імпрегнованого хлоридом цетилпіридинію .....	25
2.2. Взаємодія харчових барвників з хлоридом цетилпіридинію в розчинах і на поверхні силікагелю .....	27
2.3. Механізм і термодинамічні характеристики адсорбції харчових барвників силікагелем імпрегнованим хлоридом цетилпіридинію .....	30
2.4. Використання вугільно-пастового електроду, модифікованого силікагелем з імпрегнованим хлоридом цетилпіридинію для вольтамперометричного визначення деяких харчових барвників .....	37
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 2</b> .....	46
<b>РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ СОРБЦІЙНОГО КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН</b> .....	48
3.1. Термодинамічні особливості сорбції аніонних поверхнево-активних речовин сорбентами різної природи .....	48

3.2. Сорбційно-фотометричне визначення катіонних поверхнево-активних речовин .....	54
3.3. Сорбційно-спектрофотометричне визначення мікрокількостей нейногенних поверхнево-активних речовин у водах різних категорій .....	62
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 3 .....	68
<b>РОЗДІЛ 4. ОСОБЛИВОСТІ СОРБЦІЇ ІОНІТАМИ: ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ ТА АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ .....</b>	<b>70</b>
4.1. Модифікування поверхні іонітів органічними аналітичними реагентами .....	70
4.2. Сорбційне вилучення Мангану у формі комплексу з кармоaziном на аніоніті АВ-17-8 у динамічному режимі .....	77
4.3. Сорбційне вилучення Меркурію(II) у вигляді комплексу з кармоaziном на аніоніті АВ-17-8 у динамічному режимі .....	84
4.4. Твердофазно-спектрофотометричне визначення Мо(VI) з використанням модифікованого хлоридом 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію органополімерного катіоніту КУ 2-8 .....	91
4.5. Математичне моделювання при розробці індикаторних трубок для контролю вмісту хрому в природних водах ...	100
4.6. Індикаторна трубка для сорбційно-спектроскопічного і тест-визначення Хрому(VI) з кармоaziном у стічних водах.....	111
4.7. Індикаторна трубка для сорбційно-спектроскопічного і тест-визначення Хрому(VI) з 1,5-дифенілкарбазидом у водах .....	118
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 4.....	127
<b>РОЗДІЛ 5. ОСОБЛИВОСТІ СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОСКОПІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ДЕЯКИХ ЕЛЕМЕНТІВ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ .....</b>	<b>133</b>

5.1.	Комплексоутворення ксиленолового оранжевого з Бісмутом(III) у водних розчинах .....	133
5.2.	Спектрофотометричне визначення Плюмбуму(II) з деякими органічними реагентами .....	141
5.3.	Сорбція іонів Бісмуту(III) з водних розчинів силікагелями, модифікованими органічними реагентами	142
5.4.	Сорбційно-спектрофотометричне визначення Бісмуту(III) у рудах та концентратах .....	146
5.5.	Сорбційно-фотометричне визначення Бісмуту(III) та Плюмбуму(II) у пелоїдах .....	151
5.6.	Атомно-емісійне визначення металів у маломінералізованих водах із попереднім сорбційним концентруванням .....	157
5.7.	Атомно-абсорбційне визначення плюмбуму та кадмію в природних водах за допомогою атомізатора піч-полум'я після сорбційного концентрування на аморфних кремнеземах .....	165
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 5.....	173
<b>РОЗДІЛ 6. ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНІ СОРБЕНТИ НА ОСНОВІ КАТІОНІТУ КУ-2-8 І АМІНОКИСЛОТ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ В АНАЛІТИЧНІЙ ПРАКТИЦІ .....</b>		
6.1.	Синтез та фізико-хімічні властивості поліфункціональних сорбентів на основі катіоніту КУ-2-8 та деяких амінокислот .....	177
6.2.	Особливості сорбції катіонів металів поліфункціональними сорбентами на основі катіоніту КУ-2-8 та деяких амінокислот .....	184
6.3.	Особливості аналітичного застосування поліфункціональних сорбентів на основі катіоніту КУ-2-8 та деяких амінокислот .....	186
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 6.....	194

<b>РОЗДІЛ 7. СОРБЦІЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ КАТІОНІВ МЕТАЛІВ ГІДРАТОВАНИМИ ОКСИДАМИ КРЕМНІЮ(IV), ОЛОВА(IV) І ТИТАНУ(IV), ЇХ АЛКІЛОВАНИМИ АНАЛОГАМИ ТА ЇЇ ЗАСТОСУВАННЯ В АНАЛІЗІ.....</b>	<b>196</b>
<b>7.1.</b> Оптимізація сорбційних умов Sb(III), Bi(III), Ti(IV), Al(III), Ga(III), In(III), Fe(III), Cr(III), Zn (II), Co(II), Pb(II), Ni(II) з водних розчинів з гідратованими діоксидами .....	197
<b>7.2.</b> Взаємозв'язок оптимальних сорбційних умов з кислотно-основними характеристиками компонентів сорбційної системи .....	208
<b>7.3.</b> Термодинаміка сорбції елементів підгрупи алюмінію з гідратованими діоксидами Кремнію(IV), Олова(IV) і Титану(IV) .....	212
<b>7.4.</b> Особливості сорбції в гетерогенній системі ДМХСА – полярний розчинник – водний розчин катіонів металів ...	219
<b>7.5.</b> Оптимізація умов сорбції Sb(III), Bi(III), Ti(IV), Al(III), Ga(III), In(III), Fe(III), Cr(III), Zn(II), Co(II), Pb(II), Ni(II) з їх водних розчинів поверхнею ОС (ДМХСА–Ac) .....	224
<b>7.6.</b> Ізотерми сорбції в гетерогенній системі ДМХСА – полярний розчинник – водний розчин катіонів металів ....	231
<b>7.7</b> Вплив природи Р-гідрофілізатора на вилучення Al(III), Ga(III), In(III) з водних розчинів поверхні ОС (ДМХСА–Р)	239
<b>7.8.</b> Диметилхлорсиланаеросил, імпрегнований ацетоном або етанолом – поліфункціональний сорбент для розділення мікрокількостей Al(III), Ga(III), In(III) .....	249
<b>7.8.1.</b> Розділення Al(III), Ga(III), In(III) з їх двокомпонентних сумішей (варіанти I, II, IV), а також відділення Al від Ga і In (варіант III) .....	254
<b>7.9.</b> Сорбційно-спектроскопічне визначення слідових кількостей Ga(III) та In(III) при їх сумісній присутності...	258
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 7.....</b>	<b>265</b>

<b>РОЗДІЛ 8. ПОХІДНІ 6,7-ДИГІДРОКСИБЕНЗОПІРИЛІО В СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОСКОПІЧНИХ МЕТОДАХ АНАЛІЗУ .....</b>	<b>270</b>
<b>8.1. Похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію: синтез, властивості та аналітичне застосування .....</b>	<b>270</b>
<b>8.2. Комплексоутворюючі сорбенти на основі аморфних кремнеземів і о-діоксихроменолів та їх аналітичне застосування .....</b>	<b>282</b>
<b>8.3. Сорбційне концентрування на аеросилах та спектрофотометричне визначення Молібдену(VI) .....</b>	<b>296</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 8.....</b>	<b>308</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕННЯ .....</b>	<b>312</b>
<b>БІБЛІОГРАФІЧНИЙ ПОКАЗЧИК ПРАЦЬ КОЛЕКТИВУ ЗА ТЕМАТИКОЮ МОНОГРАФІЇ .....</b>	<b>313</b>

## СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

<b>ААС</b>	– атомно-абсорбційна спектроскопія
<b>АК</b>	– гідрофобізований алкільований кремнезем
<b>АПАР</b>	– аніонна поверхнево-активна речовин
<b>АС</b>	– асоціат
<b>Ac</b>	– ацетон
<b>AcN</b>	– ацетонітрил
<b>АЧ</b>	– алюра червона АС
<b>БЕТ</b>	– рівняння Браунауера-Еммета-Теллера
<b>БТС</b>	– бромтимоловий синій
<b>ВП</b>	– вугільний порошок
<b>ВПЕ</b>	– вугільно-пастовий електрод
<b>ГДО</b>	– гідратований діоксид олова
<b>ГДТ</b>	– гідратований діоксид титану
<b>ДВ</b>	– дифузне відбиття
<b>ДДСNa</b>	– додецилсульфат натрію
<b>ДДТК</b>	– N,N-диетилдитіокарбамат натрію
<b>DMSO</b>	– диметилсульфоксид
<b>ДМХСА</b>	– диметилхлорсиланаеросил
<b>ДС</b>	– діамантовий синій
<b>ДФДОХ</b>	– 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилії хлорид
<b>ДФК</b>	– 1,5-дифенілкарбазид
<b>ДФКАТ-Cr(III)</b>	– дифенілкарбазонат Хрому(III)
<b>ЕТА</b>	– електротермічний атомізатор
<b>ЕТС<sub>2</sub></b>	– етоній хлорид
<b>Et</b>	– етанол
<b>ЖСЗ</b>	– жовтий "Сонячний захід"
<b>ІТ</b>	– індикаторна трубка
<b>ЙМФ</b>	– йонно-молекулярна форма
<b>КАН</b>	– кармоазин
<b>КАОН</b>	– кармоазон
<b>КАТ-Cr(III)</b>	– кармоазонат Хрому(III)
<b>КДХ</b>	– 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксибензопірилії хлорид
<b>ККМ</b>	– критична концентрація міцелоутворення
<b>КМ</b>	– кольорометричний метод
<b>КМе</b>	– катіони металів
<b>КО</b>	– ксиленоловий оранжевий
<b>КПАР</b>	– катіонні поверхнево-активні речовини

<b>КС</b>	– комплексна сполука
<b>КФ</b>	– кольорометричні функції
<b>КЧ</b>	– координаційне число
<b>ЛГК</b>	– катіони металів, які легко гідролізують
<b>МВ</b>	– межа виявлення
<b>МС</b>	– метиленовий синій
<b>МФДОХ</b>	– 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилії хлорид
<b>НПАР</b>	– нейоногенні поверхнево-активні речовини
<b>ОВП</b>	– окисно-відновний потенціал
<b>о-ДОХ</b>	– о-діоксихроменоло
<b>ОР</b>	– органічний реагент
<b>ОС</b>	– організована система
<b>ПАН</b>	– 1-(2-піридиллазо)нафтол-2
<b>ПАР</b>	– поверхнево-активні речовини
<b>ПОР</b>	– полярний органічний розчинник
<b>ПР</b>	– 4-(2-піридилазо)резорцин
<b>ПРФ</b>	– псевдорідка фаза
<b>ПС</b>	– патентований синій V
<b>ПФ</b>	– пірокатехіновий фіолетовий
<b>ПФС</b>	– поліфункціональні сорбенти
<b>Р</b>	– рідка фаза (розчинник)
<b>САФ</b>	– сорбційно-активна форма
<b>СГ</b>	– силікагель
<b>СДВ</b>	– спектроскопія дифузного відбиття
<b>СДХ</b>	– 6,7-дигідрокси-4-метил-2-(3'-сульфофеніл)бензопірилії хлорид
<b>СПАР</b>	– синтетичні поверхнево-активні речовини
<b>СХБ</b>	– синтетичні харчові барвники
<b>Т</b>	– тверда фаза
<b>ТАН</b>	– тартазин
<b>ТМ</b>	– тест-метод
<b>ТНЗ</b>	– точка нульового заряду поверхні сорбенту
<b>ТОХ</b>	– 6,7-дигідрокси-4-метил-2-(3'-гідроксифеніл)бензопірилії хлорид
<b>ТФДОХ</b>	– 6,7-діокси-2-метил-4-трифлорметилбензопірилії хлорид
<b>ЦПСІ</b>	– цетилпіридиній хлорид
<b>ЦТАБ</b>	– цетилтриметиламоній бромід

## ВСТУП

На сьогоднішній день аналітична хімія продовжує розвиватись у двох основних напрямках: по-перше - це пошук процесів, явищ й властивостей, які забезпечують прояв індивідуальності аналіту та дозволять проводити його селективне детектування; по-друге – нових можливостей концентрування та розділення аналітів. Відокремленість цих двох напрямків обумовлена недостатньою «індивідуальністю» властивостей аналітів, що обмежує розробку методів їх безпосереднього визначення в тих чи інших об'єктах. Не викликає сумнівів та дискусій важливість методів концентрування та розділення в аналітичній хімії, оскільки вони є основою для розробки комбінованих методів аналізу. Оскільки, якою б чутливістю та селективністю не характеризувався аналітичний метод, завжди будуть задачі детектування менших за межу виявлення кількостей аналіту в присутності складнішої матриці та більшої кількості домішок (заважаючих компонентів). В цілому, універсальним рішенням висвітленої проблеми є саме використання відповідних методів розділення та концентрування.

Серед існуючого арсеналу методів розділення та концентрування, який включає в себе екстракцію, хроматографію, сорбцію та їх модифікації, різноманітні мембранні та баромембранні способи, електрофоретичні методи тощо, особливої уваги заслуговує сорбція завдяки різноманітності природних і синтетичних сорбентів, простоті виконання, екологічності, а також ефективності самого процесу концентрування. У багатьох випадках використання попереднього сорбційного концентрування мікрокомпонентів із розбавлених або багатокомпонентних розчинів дозволяє суттєво поліпшити метрологічні характеристики комбінованих методів аналізу, а також розширити число визначуваних речовин й коло об'єктів аналізу. Особливий інтерес викликають сорбенти, модифіковані органічними аналітичними реагентами, що у поєднанні з вимірюванням аналітичного сигналу на поверхні, дозволяє суттєво знизити межу виявлення аналітів. З іншого боку, на основі сорбентів,

модифікованих хромофорними реагентами, можливе створення тест-систем для візуально-кольорометричного експрес-аналізу, зокрема об'єктів навколишнього середовища.

Значна кількість оригінальних і оглядових статей та монографій присвячена теоретичним основам сорбції, як методу аналітичного концентрування, тому в даній роботі ми акцентуємо увагу тільки на самих основних поняттях і деяких вибраних аспектах, які вважаємо найбільш значущими для розробки відповідних комбінованих методів аналізу. В основу даної монографії покладено результати досліджень, які виконувались авторами в рамках наукових досліджень кафедри аналітичної та токсикологічної хімії ОНУ імені І. І. Мечникова.

# РОЗДІЛ 1

## ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ СОРБЦІЇ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НА ТВЕРДІЙ ПОВЕРХНІ

### 1.1. Деякі загальні питання теорії сорбційного концентрування

Серед методів розділення та концентрування значне місце посідає сорбція, яка забезпечує високі значення коефіцієнтів концентрування та селективності при визначенні мікрокількостей речовин. Сорбція добре поєднується з методами подальшого визначення компонентів в фазі сорбенту такими методами як атомно-абсорбційний, атомно-емісійний тощо, а також після десорбції досліджуваних сполук. Сорбційні методи відрізняються технологічністю, можливістю автоматизації, створення на їх основі експресних способів визначення речовин та концентрування визначуваного компоненту у польових умовах.

Сорбцією (від латинського «*sorbeo*» – поглинаю) називають процес поглинання сорбтиву (газів, пари або рідини) сорбентом (твердою або рідкою речовиною), в результаті чого сорбована речовина (сорбат) розподіляється по поверхні сорбенту або в його об'ємі.

Класифікація сорбційних методів заснована на різниці механізмів взаємодії речовин з сорбентом: адсорбція – поглинання речовин на поверхні твердого або рідкого тіла; абсорбція – поглинання газів, пари або розчинених речовин в усьому об'ємі твердої або рідкої фази; хемосорбція – поглинання речовин твердими або рідкими сорбентами з утворенням хімічних сполук; капілярна конденсація – перехід у рідкий стан пари речовини всередині капілярів або пор адсорбенту. Процес розподілу речовини між поверхневим шаром сорбенту і рідкою або газоподібною фазою є динамічним.

Адсорбовані молекули взаємодіють з молекулами або атомами поверхні та знижують як вільну поверхневу енергію конденсованої фази, так і сумарну енергію системи. Тому сорбція (адсорбція) –

спонтанний процес, що відбувається із виділенням тепла. Адсорбція зменшується із підвищенням температури [1-2].

Ефективність сорбції виражають ступенем сорбції в відсотках (1.1):

$$S = (C_0 - C_p) \cdot 100 / C_0, \quad (1.1)$$

де  $C_0$  і  $C_p$  – вихідна та рівноважна концентрації речовини у розчині, моль/л.

Величину адсорбції прийнято виражати кількістю або масою адсорбату ( $x$ ), що припадає на одиницю поверхні ( $s$ ) або одиницю маси ( $m$ ) адсорбенту. У першому випадку величину адсорбції позначають через  $\Gamma = x/s$ , а в другому – через  $A = x/m$ . Другий спосіб вираження величини адсорбції значно простіше і зручніше, оскільки визначення маси сорбенту і кількості поглиненого адсорбату не викликає труднощів, тому знаходить широке застосування при практичних розрахунках.

Знання механізмів фізико-хімічних процесів, які протікають під час сорбції, дозволяє визначити можливість її протікання та способи впливу на перебіг та результат [3].

При сорбції різних видів загальна енергія взаємодії адсорбату та адсорбенту може складатися із взаємодій різних типів: утворення хімічних зв'язків при хемосорбції, іон-дипольних, водневих зв'язків, орієнтаційних, індукційних та дисперсійних Ван-дер-Ваальсівських взаємодій. Обов'язковою передумовою успішного проведення сорбції є врахування природи адсорбату та адсорбенту. У випадку наявності у них іоногенних груп їх заряди, сила та характер взаємодії будуть залежати від йонно-молекулярного стану адсорбату та адсорбенту, які, у свою чергу, прямо пов'язані зі значенням рН розчину. Тому одним із актуальних питань теорії сорбції з водних розчинів різних речовин залишаються дослідження їх йонно-молекулярних рівноваг та поверхневих явищ, обумовлених рухом хімічних частинок у приграничних міжфазних шарах. При цьому прийнято вивчати вплив на сорбційні процеси – рН середовища, температури, концентрації сорбату та кінетику сорбції [4]. Значення рН розчину обумовлює йонно-молекулярні форми сорбату та впливає на стан адсорбційних центрів

сорбенту. Вивчення впливу кислотності середовища на сорбцію дозволяє виявити найбільш загальні тенденції, які відображають зв'язок між сорбційною спорідненістю компонентів гетерогенних систем та їх природою, що дозволяє побудувати моделі процесу сорбції.

Залежно від природи взаємодії молекул адсорбенту та адсорбату виділяють фізичну та хімічну адсорбцію (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

**Загальна характеристика фізичної та хімічної адсорбції**

<b>Види адсорбції</b>	<b>Фізична адсорбція</b>	<b>Хімічна адсорбція</b>
Чим обумовлена	Фізичними силами (сили Ван-дер-Ваальса та водневі зв'язки)	Хімічними взаємодіями між адсорбентом та адсорбатом
Теплота адсорбції	Мала, близька до теплоти випаровування, становить 10 – 40 кДж/моль	Велика, близька до теплового ефекту утворення хімічних сполук: 40 – 400 кДж/моль
Вплив температури	З підвищенням температури фізична адсорбція зменшується	Підвищення температури сприяє процесу хемосорбції
Специфічність	Мало специфічна, слабо залежить від природи адсорбенту	Специфічна, часто утворюється поверхнева хімічна сполука на поверхні адсорбенту
Оберненість	Зворотна	Часто незворотна
Швидкість	Швидка, з часом швидкість зменшується	Частіше уповільнена, що пов'язано з подоланням суттєвої енергії активації
Локалізація	Не локалізована (молекули адсорбату здатні переміщатися по поверхні адсорбенту)	Локалізована (молекули адсорбату пов'язані з адсорбентом за рахунок міцних хімічних зв'язків)

У фізичній адсорбції вирішальним чинником є площа поверхні адсорбенту, а у хемосорбції – енергія взаємодії адсорбату з функціональними групами адсорбенту.

Поверхня сорбенту, що знаходиться в рівновазі з рідкою фазою, завжди покрита адсорбційним шаром розчинника. Гіббс теоретично передбачив, що результатом дотику двох об'ємних фаз є виникнення в кожній з них перехідної фази з особливими властивостями [5]. Надалі існування таких фаз було підтверджено експериментально [6]. На межі розділу тверда фаза – рідина ці фази одержали назви граничних (міжфазних) або поверхневих шарів, у разі водної фази – зв'язаної або адсорбованої води. Поверхневий шар – неоднорідний тонкий шар певної товщини та об'єму, який розташовується по обидва боки поверхні, що розділяє дві об'ємні фази, що стикаються. Ці шари мають досить велику, порівняно з розмірами молекул, товщину та значно відрізняються за властивостями, оскільки молекули тут орієнтовані. Наприклад, швидкість акватації комплексів металів на поверхні гідратованих оксидів значно (на кілька порядків) перевищує швидкість акватації комплексу сорбату у розчині [7]. Фактично, частинки, що знаходяться на поверхні кожної фази, утворюють особливу поверхневу фазу, властивості якої істотно відрізняються від властивостей внутрішніх областей фази. Середня енергія частинки, що знаходиться на поверхні розділу фаз, відрізняється від середньої енергії такої ж частки в об'ємі фази. Важливою характеристикою поверхневої фази є міжфазна енергія (поверхнева енергія) – різниця середньої енергії частинки, що знаходиться на поверхні, і частинки, що знаходиться в об'ємі фази, помножена на кількість частинок на поверхні або надлишок енергії на межі розподілу двох фаз, пов'язаний із існуванням поверхневого шару. Одним із шляхів зниження надлишкової поверхневої енергії є сорбція. Додаткову інформацію про природу взаємодії сорбату з сорбентом можна отримати під час аналізу термодинамічних характеристик адсорбції. Термодинамічний опис поверхневого шару ґрунтується на розгляді закономірностей зміни усереднених значень термодинамічних функцій, наприклад, зміни вільної енергії Гіббса  $\Delta G$ , ентальпії  $\Delta H$  або ентропії  $\Delta S$ . При цьому

виходять с того, що на будь-якій межі розділу фаз спонтанно йдуть процеси у напрямі зменшення вільної енергії, що відповідає виразу  $\Delta G < \sigma s$  (добуток поверхневого натягу на площу поверхні) [8]. У всіх системах  $\Delta G$  прагне мінімального значення, і якщо  $s = \text{const}$ , тобто не може змінюватися, то спонтанне зменшення  $\Delta G$  здійснюється шляхом зменшення натягіння поверхні розділу фаз. Це є причиною адсорбції, яка полягає у зміні концентрації та складу речовин на поверхні розділу фаз.

## 1.2. Основні підходи до кількісного опису адсорбції

Кількісний опис адсорбції впливає з методу надлишкових величин Гіббса та методу шару кінцевої товщини.

1. *Метод надлишкових величин Гіббса.* У методі Гіббса властивості реальної системи зіставляються з властивостями ідеалізованої системи, в якій густини термодинамічних величин зберігають постійне (об'ємне) значення аж до деякої математичної (що має нульову товщину) поверхні розділу. Гіббсівська адсорбція ( $\Gamma$ ) представляє надлишок речовини в поверхневому шарі певної товщини в порівнянні з його кількістю в об'ємі фази, який віднесений до одиниці поверхні чи маси адсорбенту. Гіббсівська адсорбція може бути як позитивною, так і негативною.

У найпростішому випадку величина Гіббсівської адсорбції може бути виражена як (1.2):

$$\Gamma_i = \frac{(C_{S,i} - C_{0,i}) \cdot V_S}{S}, \quad (1.2)$$

де  $C_{S,i}$  – середня концентрація  $i$ -го компонента в поверхневому шарі;  $C_{0,i}$  – концентрація  $i$ -го компонента в об'ємі;  $V_S$  – об'єм поверхневого шару;  $S$  – площа.

В результаті адсорбції відбувається перерозподіл компонентів між об'ємними фазами та поверхневим шаром, що тягне за собою зміну їх хімічних потенціалів у системі. Цей процес можна розглянути як перетворення поверхневої енергії на хімічну. Співвідношення між поверхневим натягом та хімічними потенціалами компонентів системи

для розбавлених розчинів називається адсорбційним рівнянням Гіббса (1.3):

$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dS}, \quad (1.3)$$

де  $C$  – рівноважна концентрація адсорбату;  $\frac{d\sigma}{dS}$  – поверхнева активність.

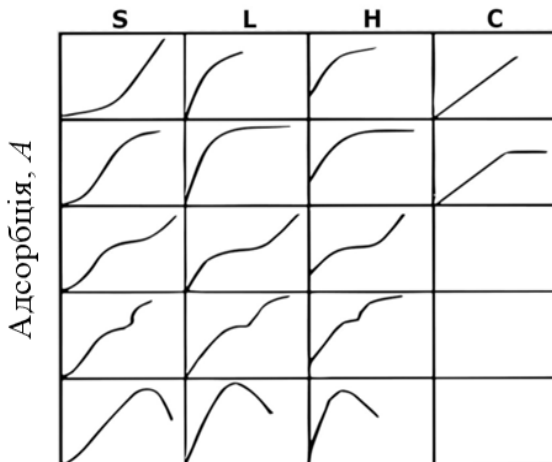
Якщо  $\Gamma > 0$  – має місце позитивна адсорбція. Це означає, що концентрація розчиненої речовини у поверхневому шарі більше, ніж в об'ємі розчину [9].

2. *Метод шару обмеженої товщини.* У методі шару обмеженої товщини поверхневий шар розглядається як реальний шар, який відрізняється від об'ємних фаз тим, що має надмірну енергію. У цьому методі вводиться параметр товщини поверхневого шару.

Адсорбція залежить від концентрації (парціального тиску) і температури:  $A(\Gamma) = f(C, T)$  або  $A(\Gamma) = f(P, T)$ . Залежність величини адсорбції  $A(\Gamma)$  від рівноважних концентрацій або тисків адсорбату за постійної температури  $T$  називаються ізотермою адсорбції, яка є базовою експериментальною залежністю при вивченні закономірностей адсорбції.

Ч. Джайлс (С. Н. Giles) [4, 10] запропонував розділити ізотерми адсорбції на 4 класи (S, L, H, C) за формою початкової ділянки та на 5 типів за зміною форми кривої при більш високих концентраціях (рис. 1.1).

Ізотерми *класу S* мають увігнуту початкову ділянку. При зростанні концентрації адсорбтиву в розчині різко збільшується адсорбційна ємність сорбенту, що може бути пов'язано зі зміною орієнтації адсорбованих молекул щодо поверхні сорбенту або швидким переходом до полімолекулярної адсорбції. Сильна взаємодія між адсорбованими молекулами при одночасному ослабленні взаємодії молекул адсорбтиву з адсорбентом, що призводить до підвищення теплоти адсорбції. Так описується адсорбція обмежено розчинних рідких речовин із води.



**Рис. 1.1.** Класифікація ізотерм сорбції

Для ізотерм *класу L* (Ленгмюра) характерна незалежність теплоти адсорбції від ступеня заповнення поверхні та відсутність конкуренції з боку розчинника. Зі збільшенням частки зайнятих адсорбційних місць молекулами адсорбтиву складніше знайти вакантне місце, якщо вони схильні до утворення великих асоціатів.

Ізотерми *класу H* мають в області малих концентрацій різко висхідну ділянку. Це можливо у разі великої спорідненості адсорбату до адсорбенту та сильної адсорбції (хемосорбції).

Ізотерми *класу C* характеризують адсорбцію, коли зберігається число адсорбційних центрів у широкому діапазоні концентрацій. При цьому можливо, що в міру заповнення одних центрів з'являються нові та доступна для адсорбції поверхня збільшується. Крім того, такі ізотерми описують адсорбцію речовини, розподіленої між двома розчинниками, які не змішуються.

Для аналізу ізотерм *класу L* застосовують:

- рівняння Фрейндліха (1.4)

$$\Gamma = K_{\Phi} \cdot C^{1/n}, \quad (1.4)$$

де  $\Gamma$  – величина адсорбції, моль/г;  $K_{\Phi}$  – константа Фрейндліха;  $C$  – рівноважна концентрація, моль/л;  $1/n = 0,1-0,7$ .

– Рівняння Ленгмюра (1.5)

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{max}} + \frac{1}{K_d \cdot \Gamma_{max}} \cdot \frac{C_0}{C}, \quad (1.5)$$

де  $\Gamma_{max}$  – ємність адсорбційного моношару або максимальна величина адсорбції, моль/г;  $C_0$  – стандартна концентрація дорівнює 1 моль/л.

– Рівняння Дубініна-Астахова (1.6)

$$\ln \Gamma = \ln \Gamma_{max} - \left[ \frac{R \cdot T}{E_{адс}^{хар}} \cdot \frac{C_{max}}{C} \right]^n, \quad (1.6)$$

де  $C_{max}$  – концентрація насиченого розчину, моль/л;  $E_{адс}^{хар}$  – характеристична енергія адсорбції, Дж/моль;  $n$  – показник ступеня, що дорівнює 1÷6 залежно від пористої структури адсорбенту.

– Рівняння Генрі, яке використовують для аналізу лінійних ділянок ізотерм (1.7)

$$\Gamma = K_H \cdot C, \quad (1.7)$$

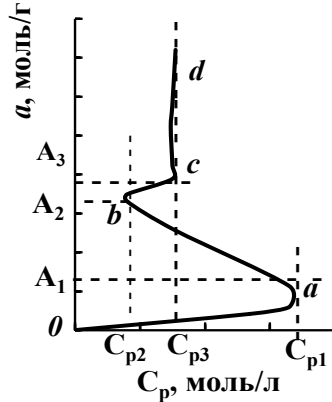
де  $K_H$  – константа Генрі (л/г), яка характеризує розподіл речовини між адсорбентом та розчином.

Про прийнятність цих моделей можна судити за значенням середньоквадратичного відхилення  $R^2$ .

У ряді випадків ізотерми адсорбції мають складний характер і можуть бути описані рівнянням Браунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) або рівнянням, що відповідають ізотермам з перегинами або максимумами [11]. Так при дослідженні адсорбції на природному цеоліті цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ) з водного розчину в широкому інтервалі концентрацій показано адекватність застосування модифікованого рівняння БЕТ для бімолекулярної адсорбції. З'ясовано, що при адсорбції з доміцелярного розчину в перші кілька годин спостерігається дефіцит як катіонів цетилтриметиламонію, так і бромід-аніонів внаслідок їхньої спільної дифузії до іонообмінних центрів. Зроблено висновок, що адсорбція з колоїдного розчину протікає шляхом адсорбції міцел з подальшим руйнуванням і утворенням бімолекулярного адсорбційного шару.

Як показано нами [12-14], при сорбції катіонів металів з водних розчинів на поверхні гідрофобного сорбенту диметилхлорсилаераосилу (ДМХСА), його необхідно попередньо гідрофілізувати органічними молекулами диполярного характеру, які закріплюючись по алкільних фрагментах, утворюють так звану псевдорідку фазу (ПРФ). Крім того, органічний розчинник-гідрофілізатор з урахуванням багатокомпонентності аналізованої гетерогенної системи та багатофакторності самого процесу перенесення маси речовини в даній системі, відіграє істотну роль у перетворенні як поверхні органокремнезему, так і стану сорбату. Беручи активну участь у сорбційному процесі, ПРФ вибірково поглинає утворені в глибині водного розчину при певних значеннях рН нейтральні гідроксоформи елементів [14]. Це знаходить своє відображення на геометричних формах та параметрах відповідних ізотерм, які подібні до ізотерми Z-типу за Джайлсом, опису якої на нашу думку приділено занадто мало уваги [4] (рис. 1.2).

При сорбції з розчинів необхідно враховувати вклади не тільки ефекту адсорбційних взаємодій, але й різні сольватаційні ефекти: адсорбтив у водній фазі знаходиться у гідратованому стані, який може змінюватися з переходом до адсорбційної фази. Таким чином, поверхню сорбенту можна розглядати як двовимірну, що складається із «стаціонарної фази – сорбенту» та тонкого шару рідкої фази на його поверхні. Якщо рідка фаза містить два або більше компонентів, склад адсорбційного шару відрізняється від складу в об'ємі рідкої фази.



**Рис. 1.2.** Гіпотетична ізотерма сорбції для гетерогенної системи диметилхлорсиланаеросил – органічний розчинник – водний розчин катіонів металів, що легко гідролізуються.

Адсорбція молекули сорбтиву може відбуватися з витісненням однієї або кількох молекул поверхневого шару або без нього. Процеси взаємодії молекул сорбтиву з поверхневими шарами і поверхнею твердого адсорбенту дуже складні, головну роль в них відіграють електростатичні, гідрофобні, іон-дипольні чи диполь-дипольні взаємодії. При цьому адсорбована речовина може бути зв'язаною з твердою поверхнею, або вільно дифундувати всередині тонкого поверхневого шару рідкої фази [15].

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Джесси Р. Адсорбция: монография. – NY: VSD, 2015. – 54 с.
2. Иваненко І. М., Донцова Т. А., Феденко Ю. М. Адсорбція, адсорбенти та каталізатори на їх основі. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 233 с.
3. Когановский А. М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод: монография. – Киев: Наук. думка, 1983. – 240 с.
4. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел : учеб. пособие. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
5. Гиббс Дж. В. Термодинамика, статистическая механика. – М.; Л.: Наука, 1982. – 263 с.
6. Дейкоп М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. – М.: Мир, 1984. – 270 с.
7. Печенюк С. И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на оксигидратах: дис. докт. хим. наук: 02.00.01. – Новосибирск, 1990. – 415 с.
8. Тимчук А. Ф. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2008. – Т. 6. – № 2. – С. 595-604.
9. Карманов А. П., Полина И. Н. Технология очистки сточных вод. – Сыктывкар: СЛИ, 2018. – 212 с.
10. Giles C. H., Smith D., Huitson A. A. // J. Colloid. And Interface Sci. – V. 47. – № 3. – P. 755-765.
11. Спиридонов А. М., Апросимова Е. В., Заболоцкий В. И., Федосеева В. И., Соколова М. Д., Охлопкова А. А. // Журн. физ. химии, 2019. – Т. 93. – № 5. – С. 722-729.
12. Чеботарев А. Н., Рахлицкая Е. М. // Укр. хим. журнал. – 2011. – Т. 77. – № 6. – С. 77-82.
13. Чеботарев А. Н., Рахлицкая Е. М. // Сборник научных трудов «Нанообъекты. Наноматериалы. Наносистемы». – 2011. – Т. 9. – № 1. – С. 241-246.
14. Чеботарев А. Н., Рахлицкая Е. М. // Укр. хим. журнал. – 2010. – Т. 76. – № 9. – С. 36-42.

## РОЗДІЛ 2

### СОРБЦІЯ ХАРЧОВИХ БАРВНИКІВ СИЛІКАГЕЛЯМИ МОДИФІКОВАНИМИ КАТІОННИМИ ПАР ТА ЇЇ ЗАСТОСУВАННЯ В АНАЛІЗІ

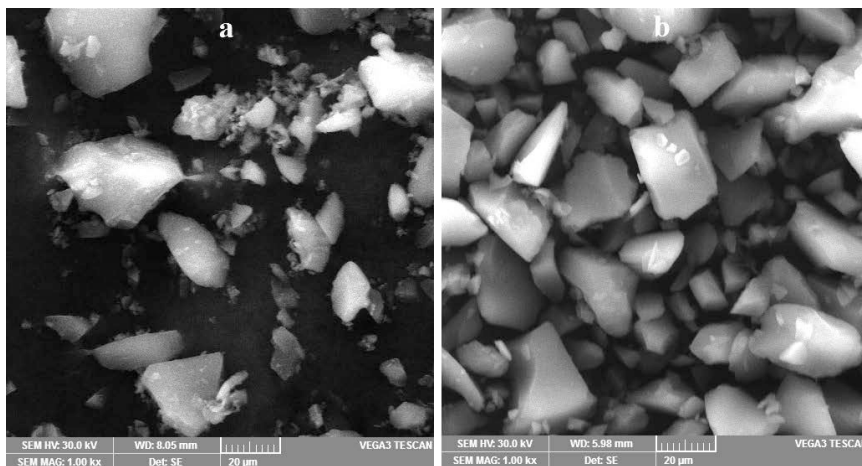
На сьогоднішній день синтетичні барвники використовуються значно частіше, ніж природні, а область їх застосування надзвичайно широка. В основному вони використовуються для надання забарвлення напоям, кондитерським виробам і фармацевтичним препаратам з метою створення привабливого для споживача зовнішнього вигляду. З точки зору токсикології, в залежності від концентрації такі барвники можуть бути канцерогенами, мутагенами і алергенами [1-4]. Тому надзвичайно важливо здійснювати санітарно-гігієнічний контроль над вмістом харчових барвників в об'єктах різної природи. Для ідентифікації та кількісного визначення харчових барвників застосовують різні методи, серед яких слід виділити хроматографію [5, 6], спектрофотометрію [7, 8] і капілярний електрофорез [9, 10]. У свою чергу основна проблема визначення харчових барвників полягає в складності їх вилучення з аналізованих зразків. Для даної мети використовують різні екстракційні методи, наприклад, гомогенну і міцелярну екстракції [11, 12]. Однак вони передбачають роботу з токсичними органічними розчинниками і не завжди достатньо ефективні, внаслідок чого знайшли застосування тільки для обмеженого кола харчових продуктів. На наш погляд зручним методом виділення компонента, що визначають може бути сорбція, оскільки вона дозволяє поєднати високу ефективність процесу вилучення з широким вибором сорбентів і їх економічної доступності [13-16]. До того ж неможливим є поєднання сорбційного концентрування з різними методами детектування, такими як спектроскопія дифузного відбиття (СДВ) і вольтамперометрія [17, 18]. Відомо кілька робіт в даній області, наприклад, запропонований спосіб визначення барвника жовтого "Сонячний захід" (ЖСЗ) методом спектроскопії дифузного відбиття після сорбційного концентрування [13, 16] на аморфному  $Al_2O_3$ . Однак вилучення цього барвника

запропонованим сорбентом досить довге за часом і, в деяких випадках, не є кількісним. Таким чином, пошук ефективних і доступних сорбентів залишається важливим завданням. Серед безлічі сорбентів неорганічної та органічної природи і їх модифікованих аналогів, вигідно відрізняються аморфні кремнеземи (силікагель (СГ), аеросил, сілохром), завдяки своїй поширеності, легкості модифікування поверхні, хімічної і механічної стійкості, а також білому кольору поверхні, що дозволяє поєднати сорбційне концентрування з вимірюванням аналітичного сигналу методами СДВ або кольориметрії [19, 20]. Відомо [21-23], що силікагелі сорбують і міцно утримують за рахунок гідрофобних сил катіонних поверхнево-активних речовини (КПАР), що є необхідним при створенні ефективних матеріалів для вилучення аніонних барвників. Особливостям сорбції різних КПАР, в тому числі і хлориду цетилпіридинію (ЦПСІ), присвячена робота [24], в якій аналогічно силікагелям вивчена їх сорбція оксидами алюмінію різної кислотно-основної модифікації і показано, що при малих концентраціях КПАР молекули сорбату розташовуються планарно, а при підвищенні концентрації відбувається їх переорієнтація в вертикальне положення і додаткове закріплення за рахунок латеральних взаємодій. До того ж вихідні і модифіковані силікагелі можуть виступати модифікаторами вугільно-пастових електродів в вольтамперометрії [25].

Таким чином, даний розділ присвячено вивченню сорбції аніонних харчових барвників силікагелем, модифікованим хлоридом цетилпіридинію, встановленню механізму взаємодії сорбат-сорбент і визначенню термодинамічних характеристик процесу.

## **2.1. До питання про стан поверхні силікагелю імпрегнованого хлоридом цетилпіридинію**

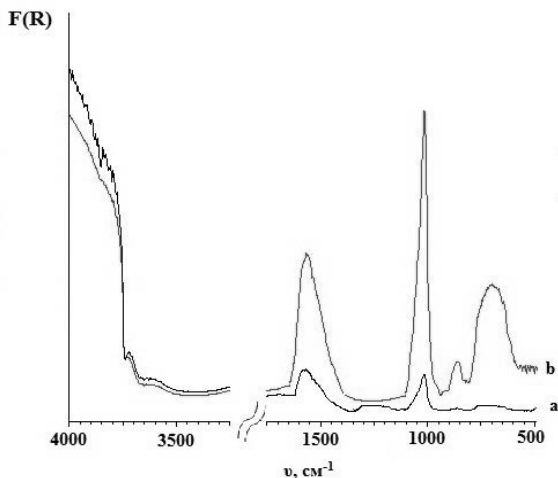
Морфологію поверхні вихідного та модифікованого сорбенту досліджено методом скануючої електронної мікроскопії (рис. 2.1).



**Рис. 2.1.** Мікрофотографії силікагелю: вихідного (а) та модифікованого хлоридом цетилпіридинію (б).

З рис. 2.1 (а) видно, що поверхня вихідного силікагелю більш груба, ніж поверхня СГ-ЦПСІ (рис. 2.1 б). Немодифікований силікагель складається з частинок з поганою агломерацією, а їх агрегація відбувається після модифікації ЦПСІ. Поверхня СГ-ЦПСІ має тривимірну каркасну структуру, що вигідно для отримання високоєфективного сорбенту.

Для підтвердження модифікації поверхні вихідного СГ отримані ІЧ-спектри дифузного відбиття (DRIFT) зразків немодифікованого і модифікованого сорбентів (рис. 2.2), для яких спостерігаються смуги поглинання близько  $1050\text{ см}^{-1}$ , які віднесені до валентних коливань силосанових зв'язків  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ . Смуги при  $3750\text{ см}^{-1}$  віднесені до валентних коливань поверхневих силанольних груп, а згідно з даними роботи [28] смуги близько  $3650\text{ см}^{-1}$  відповідають коливанням внутрішніх силанольних груп. Підтвердженням модифікації матриці СГ можуть служити смуги поглинання при  $750$  і  $850\text{ см}^{-1}$ , які слід віднести до деформаційних коливань СН груп піридинового кільця, а також смуга при  $1600\text{ см}^{-1}$  відноситься до валентних коливань  $\text{C}=\text{N}$ .



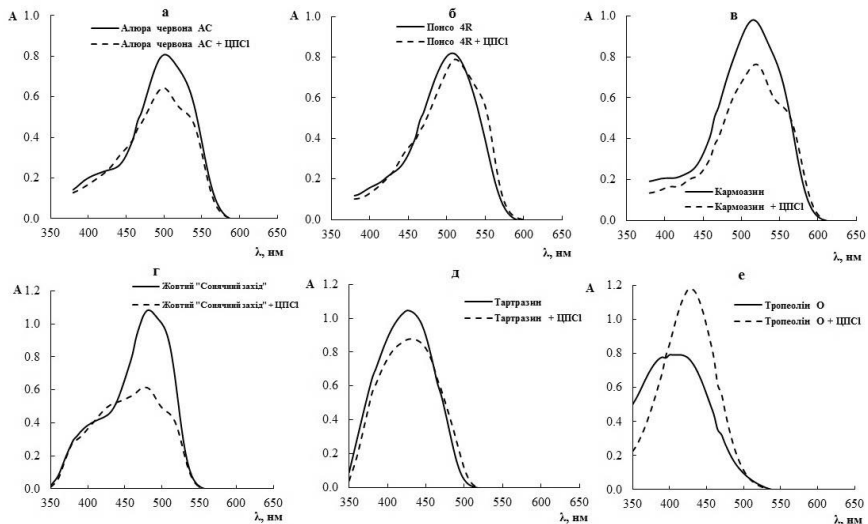
**Рис. 2.2.** Фрагменти DRIFT-спектрів вихідного (а) і модифікованого силікагелю (б).

## 2.2. Взаємодія харчових барвників з хлоридом цетилпіридинію в розчинах і на поверхні силікагелю

З огляду на те, що досліджувані барвники в широкому інтервалі рН існують переважно в аніонних формах, слід очікувати їх взаємодії з катіонними поверхнево-активними речовинами, як в розчинах, так і на поверхні сорбенту. Вивчено спектри світлопоглинання розчинів азобарвників за відсутності і присутності хлориду цетилпіридинію (рис. 2.3).

З рис. 2.3 видно, що взаємодія аніонів азобарвників з катіонами цетилпіридинію у розчинах супроводжується незначним (близько 5 нм) батохромним зсувом смуги світлопоглинання і, в більшості випадків (рис. 2.3 а-д), зниженням інтенсивності світлопоглинання. Варто відзначити, що у випадку алюри червоної АС (АЧ) (рис. 2.3 а), понсо 4R (рис. 2.3 б), кармоазину (КАН) (рис. 2.3 в) та жовтого «Сонячний захід» (рис. 2.3 г) про утворення йонних асоціатів додатково свідчить ускладнення контуру спектру світлопоглинання і формування плечей при 535, 545, 560 та 515 нм відповідно. Окремо

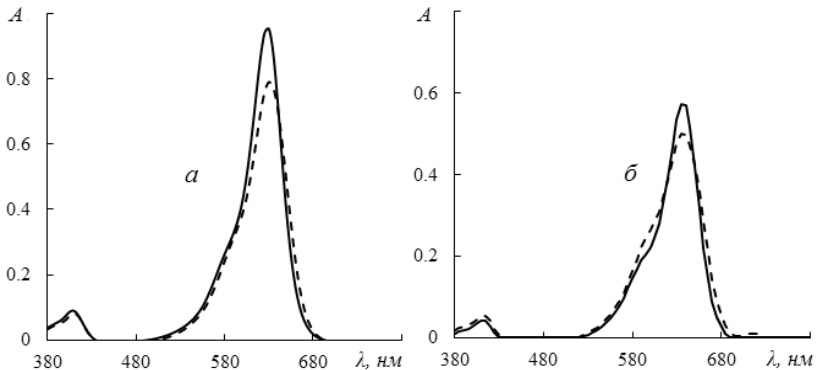
необхідно виділити тропеолін О (рис. 2.3 е), у випадку якого при взаємодії з хлоридом цетилпіридинію спостерігається значний (20 нм) батохромний зсув смуги поглинання та гіперхромний ефект.



**Рис. 2.3.** Спектри світлопоглинання розчинів азобарвників і їх йонних асоціатів з хлоридом цетилпіридинію;  $C_{\text{барв}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C_{\text{ЦПСЦ}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $l = 1 \text{ см}$ .

Ймовірно, утворення йонного асоціату супроводжується таутомеризацією тропеоліну О. Згідно зі змінами, що спостерігаються в спектрах поглинання, можна зробити висновок, що йонні пари утворюються за участю негативно заряджених сульфогруп азобарвників та катіонів цетилпіридинію.

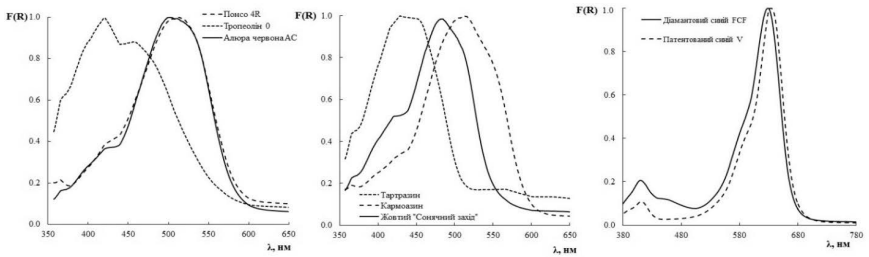
Аналогічно вивчено взаємодію діамантового синього (ДС) і патентованого синього V (ПС) з хлоридом цетилпіридинію. Слід зазначити, що зміни в спектрах світлопоглинання (рис. 2.4) менш істотні, ніж в разі азобарвників (рис. 2.3).



**Рис. 2.4.** Спектри світлопоглинання розчинів трифенілметанового барвників діамантового синього FCF (*a*) і патентованого синього V (*б*) у відсутності хлориду цетилпіридинію (суцільна лінія) і відповідних йонних асоціатів (пунктирна лінія) з хлоридом цетилпіридинію;  $C_{\text{барв}} = 1 \cdot 10^{-5}$  М;  $C_{\text{ЦПСІ}} = 1 \cdot 10^{-4}$  М;  $l = 1$  см.

З рис. 2.4 (*a*) видно, що у водному розчині ДС має малоінтенсивну короткохвильову смугу поглинання (420 нм) і інтенсивну смугу з максимумом при 625 нм. У присутності ЦПСІ спостерігається незначний батохромний зсув максимуму поглинання на 5 нм і зниження інтенсивності світлопоглинання. Аналогічні зміни відбуваються і у разі ПС (рис. 2.4 *б*). Аналіз даних, представлених на рис. 2.4 (*a*, *б*), дозволяє припустити про утворення йонних асоціатів між аніонами трифенілметанового барвників і катіонами цетилпіридинію. При цьому незначні батохромні зсуви (близько 5 нм) вказують на участь в утворенні йонних асоціатів негативно заряджених сульфо-груп барвників, що мають ізольовану  $\pi$ -електронну систему, яка не вступає в спряження з загальною хромофорною системою барвника.

Для підтвердження закріплення харчових барвників на поверхні СГ-ЦПСІ зареєстровані спектри СДВ у видимій області (рис. 2.5).



**Рис. 2.5.** Нормовані спектри дифузного відбиття барвників, адсорбованих на силікагелі імпрегнованому хлоридом цетилпіридинію.

Як видно з рис. 2.5 в спектрах СДВ барвників адсорбованих на модифікованому силікагелі, максимумами смуг поглинання збігаються з максимумом поглинання йонних асоціатів в розчинах. Так, для жовтого «Сонячний захід», тартразину (ТАН), понсо 4R, кармоазину, алюри червоного АС і тропеоліну О максимумами смуг поглинання в спектрах СДВ відповідно дорівнюють 480, 430, 510, 520, 500 і 430 нм. У разі трифенілметанових барвників спостерігаються короткохвильові і довгохвильові смуги поглинання барвників з максимумами поглинання при 630 і 635 нм для діамантового синього FCF і патентованого синього V відповідно.

### 2.3. Механізм і термодинамічні характеристики адсорбції харчових барвників силікагелем імпрегнованим хлоридом цетилпіридинію

Із застосуванням математичного планування експерименту за методом латинських квадратів оптимізовані умови сорбційного вилучення досліджуваних барвників, які узагальнені в табл. 2.1.

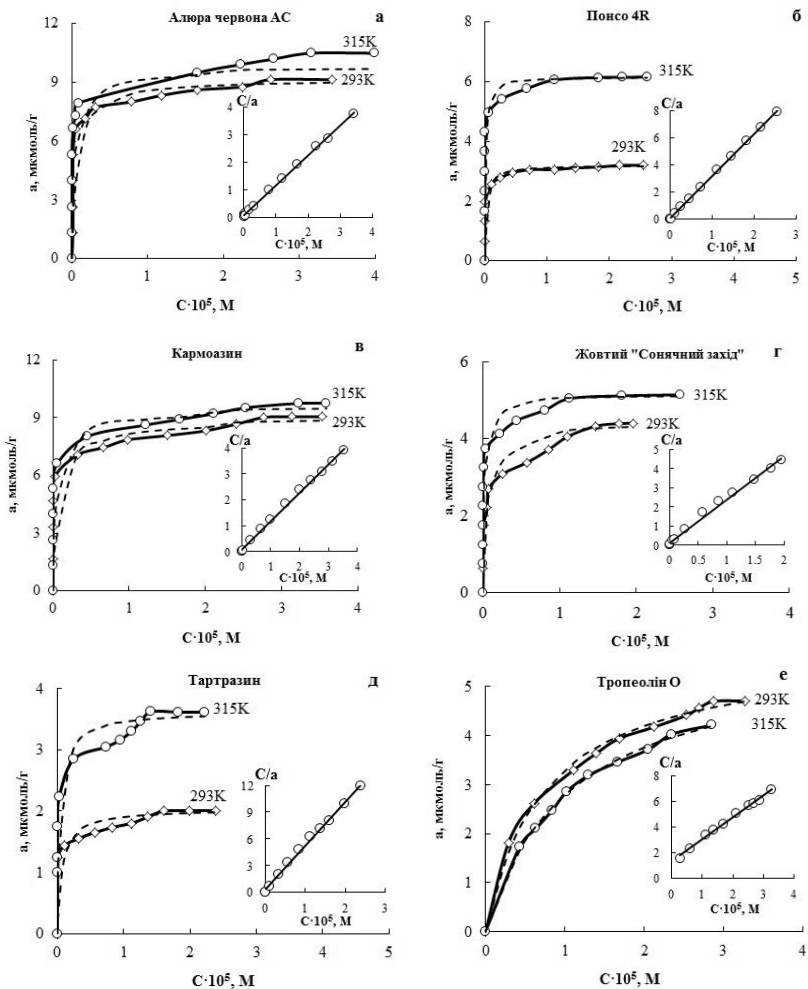
Таблиця 2.1

**Оптимальні умови вилучення барвників силікагелем,  
модифікованим хлоридом цетилпіридинію**

<b>Барвник</b>	<b>pH</b>	<b>Наважка сорбенту, г/25мл</b>	<b>Час, хв</b>	<b>S, %</b>
Алюра червона АС	2,5	0,30	15	96±1
Понсо 4R	2,0	0,30	15	95±1
Кармоазин	2,0	0,30	15	97±2
Жовтий «Сонячний захід»	2,0	0,40	15	96±1
Тартразин	1,5	0,40	30	98±1
Тропеолін О	1,5	0,40	60	93±2
Діамантовий синій FCF	2,0	0,30	15	96±2
Патентований синій V	4,0	0,15	15	97±1
Хіноліновий жовтий	2,0	0,2	15	92±2
Еритрозин	7,0	0,1	15	95±1

З табл. 2.1 видно, що при pH 1,5–2,5 (pH 4 для патентованого синього V) сорбція барвників є практично кількісною. Згідно з нашими попередніми дослідженнями [27, 28], в кислому та слабо кислому середовищі досліджувані харчові барвники знаходяться в йонній формі з дисоційованими сульфогрупами. Висока ступінь сорбції за відносно короткий час (до 15 хв) може вказувати на хемосорбцію за рахунок утворення на поверхні силікагелю йонних асоціатів з катіонами цетилпіридинію. У випадку тропеоліну О сорбційна рівновага встановлюється протягом 60 хв, а ступінь сорбції є дещо нижчою. Ймовірно, це пов'язано з таутомеризацією тропеоліну О, яка передуює утворенню йонних асоціатів з катіонами цетилпіридинію. Варто відзначити, що еритрозин сорбується в нейтральному середовищі (pH 7,0), що обумовлено особливостями його стану у розчинах [29].

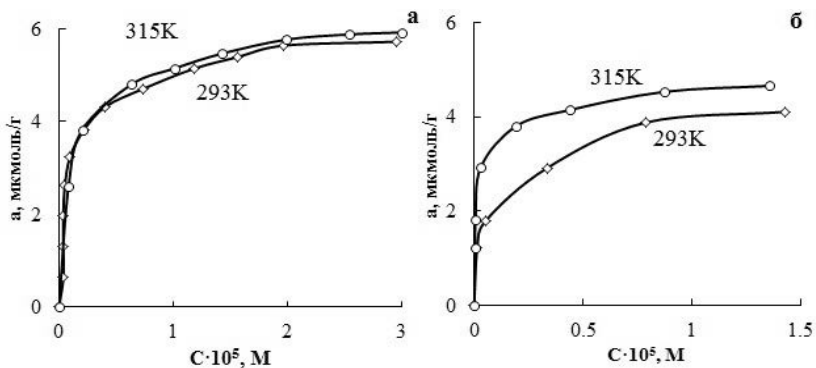
В оптимальних умовах отримані ізотерми сорбції при 293 і 317 К (рис. 2.6 та 2.7).



**Рис. 2.6.** Ізотерми адсорбції азобарвників при 315 та 293 К (пунктирною лінією зображено теоретично розраховану ізотерму) на силікагелі імпрегнованому хлоридом цетилпіридинію: **а)** алюра червоний АС; **б)** понсо 4R; **в)** кармаозин; **г)** жовтий «Сонячний захід»; **д)** тартразин; **е)** тропеолін О. Вставки – лінеаризовані в координатах рівняння Ленгмюра ізотерми адсорбції при 293 К.

З рис. 2.6 (а-д) видно, що отримані ізотерми можна віднести до Н-типу (крім тропеоліну О – L-тип) за класифікацією Джайлса [30] що свідчить про високу спорідненість досліджуваних барвників до поверхні. Збільшення адсорбції при підвищенні температури також вказує на хемосорбційний характер взаємодії сорбат-сорбент. У випадку адсорбції тропеоліну О, зміна механізму, ймовірно, пов'язана з таутомерізацією барвника. Встановлено, що модель адсорбції Ленгмюра задовільно описує експериментальні дані, що підтверджується високими коефіцієнтами детермінації  $R^2$  (0,95–0,98).

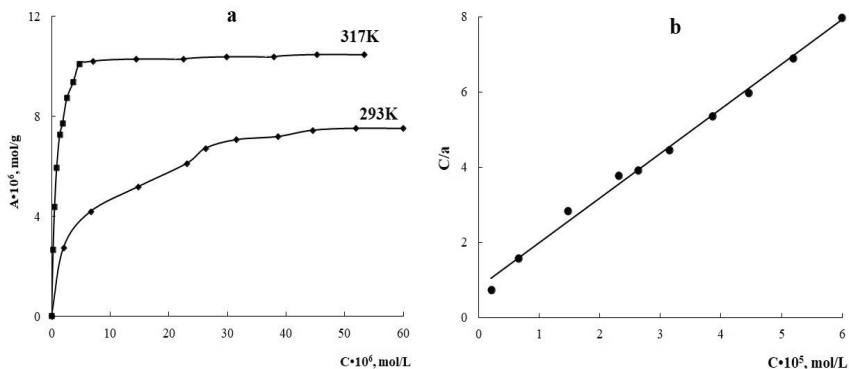
Аналогічні результати отримано і при вивченні адсорбції трифенілметанових барвників (рис. 2.7). Для спрощення сприйняття теоретичні та лінеаризовані ізотерми не наведено.



**Рис. 2.7.** Ізотерми адсорбції трифенілметанових барвників при 315 та 293 К на силікагелі імпрегнованому хлоридом цетилпіридинію: а) діамантовий синій FCF; б) патентований синій V.

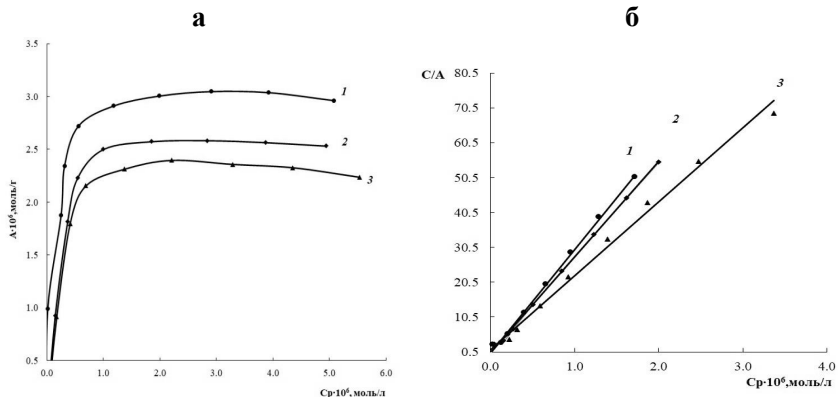
З рис. 2.7 видно, що при адсорбції трифенілметанових барвників силікагелем імпрегнованим хлоридом цетилпіридинію привалює хемосорбційний характер взаємодії барвників з поверхнею сорбенту.

Уваги заслуговують також ізотерми адсорбції хінолінового жовтого (рис. 2.8) та еритрозину (рис. 2.9).



**Рис. 2.8.** Ізотерми адсорбції хінолінового жовтого при 315 та 293 К на силікагелі імпрегнованому хлоридом цетилпіридинію (а) та лінеаризована в координатах рівняння Ленгмюра (б) ізотерма адсорбції хінолінового жовтого при 293 К.

Як видно з рис. 2.8 (а), отримані ізотерми можна віднести до L-типу при 293 К та Н-типу при 315 К за класифікацією Джайлса [30]. Ізотерми задовільно описуються рівняннями Ленгмюра та Фрейдліха, а лінеаризована в координатах рівняння Ленгмюра ізотерма адсорбції хінолінового жовтого при 293 К наведена на рис. 2.8 (б).



**Рис. 2.9.** Ізотерми адсорбції еритрозину при різних температурах: 1 – 20 °С; 2 – 45 °С; 3 – 65 °С на силікагелі імпрегнованому хлоридом цетилпіридинію (а) та їх лінеаризовані форми в координатах рівняння Ленгмюра (б).

Як видно з рис. 2.9, ізотерму сорбції, отриману при 20 °С можна віднести до Н-типу за класифікацією Джайлса [30], що свідчить про високу спорідненість сорбату до поверхні сорбенту. З підвищенням температури ізотерма набуває L-типу. Це можна пояснити утворенням агрегатів еритрозину при підвищенні температури, що є достатньо типовим процесом для ксантенових барвників [31], що може сприяти частковому блокуванню адсорбційних центрів на поверхні модифікованого силікагелю та обумовлювати спостережуване зменшення числових значень величин адсорбції.

З використанням лінеаризованої форми рівняння Ленгмюра розраховані величини граничної адсорбції ( $a_{\infty}$ , мкмоль/г) і значення констант адсорбційної рівноваги (K). З використанням загальновідомих підходів [27] визначено термодинамічні характеристики досліджуваних систем (табл. 2.2).

Розраховані термодинамічні характеристики сорбції та, в першу чергу, негативні значення вільної енергії Гіббса вказують на мимовільний характер сорбції та переважно хімічний характер взаємодії між адсорбтивом і поверхнею сорбенту. До того ж, цей висновок підтверджують і розраховані величини ентальпії і ентропії сорбції, які свідчать про незворотність процесу, що пояснюється переважанням хемосорбції за рахунок електростатичної взаємодії між аніонами азо- і трифенілметанового барвників і катіонами цетилпіридинію, закріпленими на поверхні сорбенту СГ-ЦПС1. У разі трифенілметанових барвників слід зазначити, що відмінність в ентальпії і ентропії сорбції діамантового синього FCF і патентованого синього V, ймовірно, пов'язано з істотними відмінностями в геометрії і просторової конфігурації цих барвників, ефективні площі яких дорівнюють 9,89 та 7,98 нм<sup>2</sup> відповідно. Також окремого розгляду вимагає тропеолін O, відмінність у адсорбційних і термодинамічних характеристиках адсорбції якого, також підтверджує припущення про таутомеризацію, яка передусім процесу сорбції, що вимагає витрат енергії.

Таблиця 2.2

**Адсорбційні та термодинамічні характеристики  
досліджуваних систем**

<b>Барвник</b>	<b>T, К</b>	<b><math>a_{\infty}</math>, мкмоль/г</b>	<b>K</b>	<b><math>\Delta G^0</math>, кДж/моль</b>	<b><math>\Delta H^0</math>, кДж/моль</b>	<b><math>\Delta S^0</math>, Дж/моль·К</b>
Алюра червона АС	293	9,15	$1,4 \cdot 10^6$	-34,50	27,00	209,88
	315	9,27	$3,1 \cdot 10^6$	-36,44		
Понсо 4R	293	3,21	$3,6 \cdot 10^6$	-36,74	21,43	198,53
	315	6,17	$6,9 \cdot 10^6$	-38,45		
Кармоазин	293	9,05	$1,2 \cdot 10^6$	-34,11	12,00	157,39
	315	9,32	$1,8 \cdot 10^6$	-35,13		
Жовтий «Сонячний захід»	293	4,44	$1,7 \cdot 10^6$	-34,99	42,34	263,90
	315	5,14	$5,8 \cdot 10^6$	-37,92		
Тартразин	293	2,04	$1,4 \cdot 10^6$	-34,46	12,74	161,12
	315	3,62	$2,0 \cdot 10^6$	-35,41		
Тропеолін О	293	6,94	$0,22 \cdot 10^6$	-29,92	-12,23	60,41
	315	5,77	$0,15 \cdot 10^6$	-31,52		
Діамантовий синій FCF	293	5,90	$35,0 \cdot 10^6$	-31,22	-14,80	59,12
	315	6,00	$35,5 \cdot 10^6$	-32,53		
Патентований синій V	293	4,60	$38,0 \cdot 10^6$	-31,31	-0,50	105,34
	315	4,90	$38,2 \cdot 10^6$	-33,82		
Хіноліновий жовтий	293	8,40	$1,2 \cdot 10^6$	-29,20	-7,50	77,20
	315	11,5	$1,6 \cdot 10^6$	-31,00		
Еритрозин	293	3,00	$94,8 \cdot 10^8$	-29,80	-43,80	-43,90
	315	2,80	$48,9 \cdot 10^8$	-29,30		

При вивченні десорбції харчових барвників з поверхні СГ-ЦПСІ встановлено, що розчини кислот (хлоридної, сульфатної, нітратної та оцтової) практично не елюють барвники. При використанні органічних розчинників і розчинів лугів ступінь десорбції не перевищує 30%, а кількісна десорбція спостерігається при елювання 10 мл  $0,001$  моль/дм<sup>3</sup> розчину додецилсульфату натрію в  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup> розчині амоніаку. У амоніачних розчинах (рН ~ 10) додецилсульфат натрію існує в практично повністю дисоційованій формі і при цьому не руйнується кремнеземна матриця, а десорбція відбувається в

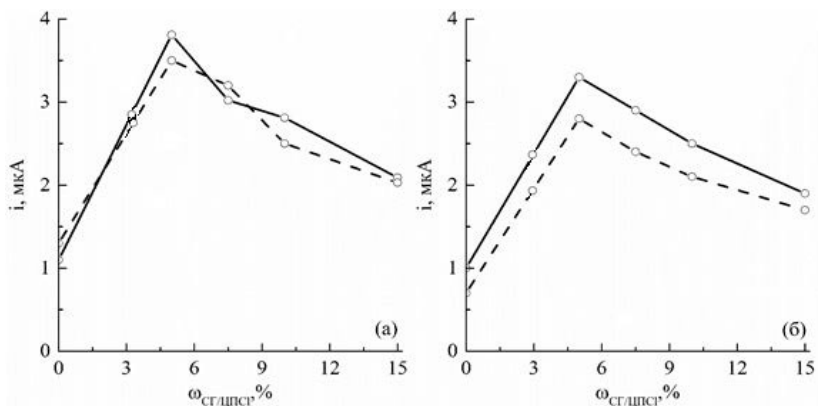
результаті заміщення аніонів досліджуваних барвників додецилсульфат-аніонами і утворенні нових йонних асоціатів на поверхні СГ-ЦПСІ.

Таким чином, вивчені особливості сорбційного вилучення азобарвників (тартразину, жовтого «Сонячний захід», алюри червоною АС, кармоазину, понсо 4R і тропеоліну О) і трифенілметанових барвників (діамантового синього FCF і патентованого синього V), а також хінолінового барвника хінолінового жовтого та оксисантенового – еритрозину силікагелем, модифікованим хлоридом цетилпіридинію.

#### **2.4. Використання вугільно-пастового електроду, модифікованого силікагелем з імпрегнованим хлоридом цетилпіридинію для вольтамперометричного визначення деяких харчових барвників**

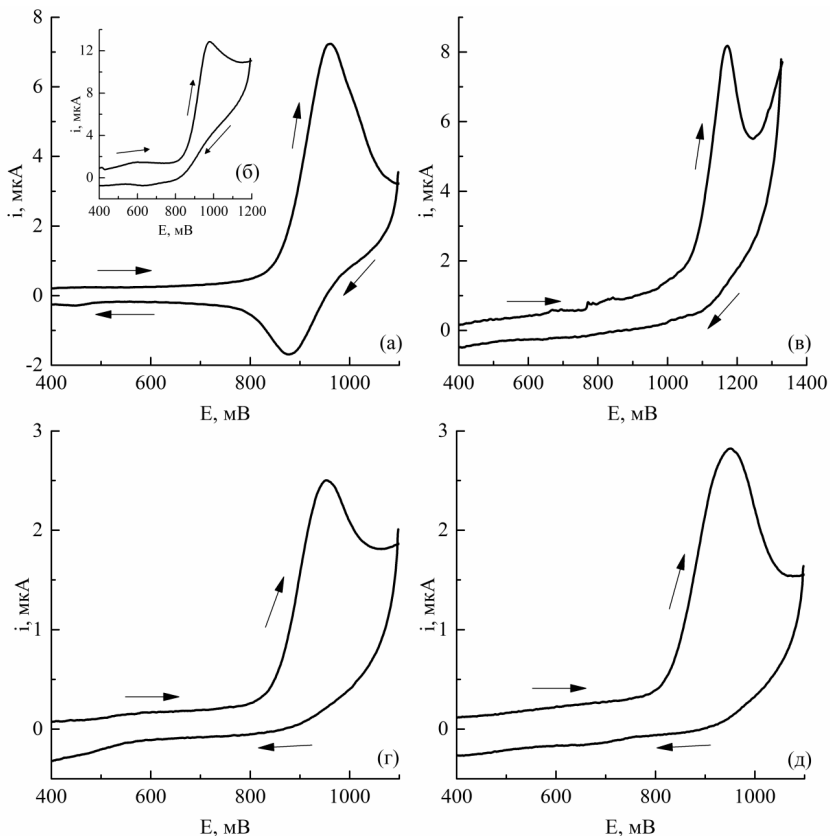
При створенні чутливого сенсору для визначення азобарвників нами використане об'ємне модифікування вугільно-пастового електроду (ВПЕ) за допомогою СГ-ЦПСІ.

Як видно з представлених залежностей (рис. 2.10), при збільшенні масової частки ( $\omega$ ) модифікатора, струм окиснення зростає, досягаючи максимуму при  $\omega(\text{СГ-ЦПСІ}) = 5\%$ . Подальше збільшення масової частки модифікатора призводить до різкого зменшення струму окиснення азобарвників. Таку поведінку можна пояснити частковим блокуванням активної поверхні сенсора, що в свою чергу призводить до зменшення провідності поверхні і гетерогенної константи швидкості передачі електрона.



**Рис. 2.10.** Залежність анодного струму окиснення від масової частки модифікатора ( $\omega$ (СГ-ЦПСІ), мас.%): **а)** ЖСЗ (суцільна лінія) і ТАН (пунктирна лінія); **б)** АЧ (суцільна лінія) і КАН (пунктирна лінія);  $C_{\text{СХБ}} = 50 \text{ мкМ}$ ;  $\nu = 100 \text{ мВ/с}$ , фоновий електроліт – буфер Бріттона-Робінсона з рН 2.

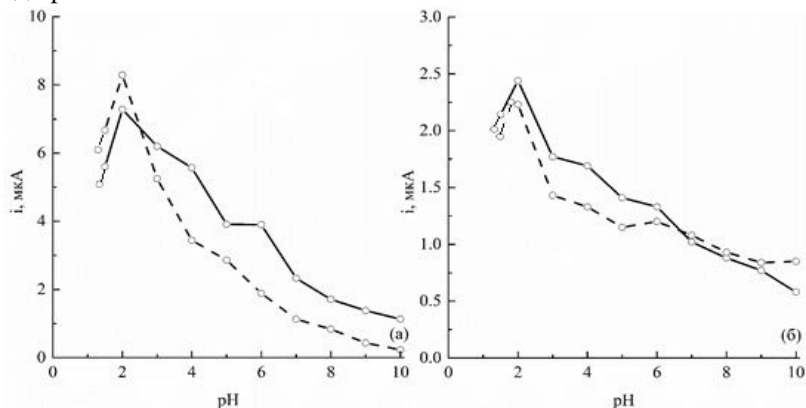
Особливості редокс-поведінки синтетичних харчових барвників (СХБ) вивчали методом циклічної вольтамперометрії. Як видно з рис. 2.11 (а), на циклічній вольтамперограмі ЖСЗ при рН 2 спостерігається один пік окиснення при 960 мВ і відповідний йому пік відновлення при 880 мВ. У той же час слід зазначити, що пік відновлення ЖСЗ відсутній при запису циклічних вольтамперограм в більш концентрованих розчинах (рис. 2.11 б). У випадку ТАН, КАН та АЧ при рН 2 (рис. 2.11 в-д) виявлено один пік окиснення цих азобарвників при 1171 мВ, 952 мВ та 950 мВ відповідно. Наявність лише одного піку окиснення цих азобарвників свідчить про незворотний характер їх окиснення в результаті їх окисної деструкції або перетворення в неелектроактивну форму.



**Рис. 2.11.** Циклічні вольтамперограми: **а)** розчину ЖСЗ з концентрацією 20 мкМ; **б)** розчину ЖСЗ з концентрацією 100 мкМ; **в)** розчину ТАН з концентрацією 20 мкМ; **г)** розчину КАН з концентрацією 20 мкМ; **д)** розчину АЧ з концентрацією 20 мкМ на ВПЕ-СГ-ЦПСІ при рН 2;  $\nu = 100$  мВ/с.

Для з'ясування оптимального значення кислотності середовища, а також кількості протонів, які беруть участь у процесах окиснення/відновлення зареєстровані циклічні вольтамперограми азобарвників при різних значеннях величини рН. Як видно з представлених залежностей впливу рН середовища на анодні і катодні струми азобарвників (рис. 2.12 а, б), максимум струму окиснення

азобарвників досягається при рН 2, що погоджується зі встановленими раніше оптимальними умовами адсорбційного вилучення СХБ модифікованим силікагелем.



**Рис. 2.12.** Залежність анодного струму окиснення від кислотності середовища: **а)** ЖСЗ (суцільна лінія) і ТАН (пунктирна лінія); **б)** АЧ (суцільна лінія) і КАН (пунктирна лінія);  $C_{\text{СХБ}} = 50 \text{ мкМ}$ ,  $v = 100 \text{ мВ/с}$ , фоновий електроліт – буфер Бріттона-Робінсона.

Для з'ясування співвідношення кількості протонів до одного електрону, котрі беруть участь у процесах окиснення азобарвників, вивчена залежність потенціалу піку окиснення від кислотності середовища:  $E_{\text{pa}} = f(\text{pH})$ . Після опрацювання отриманих залежностей з використанням рівняння (2.1) встановлене співвідношення кількості протонів до одного електрону ( $m/n$ ), що беруть участь в окисно-відновному процесі (табл. 5).

$$E_{\text{pa}} = E_{\text{pa}}^0 - \frac{RT}{n} \ln \left( \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}} \right) - \frac{m}{n} \text{pH} \quad (2.1)$$

де  $m$  – кількість протонів, а  $n$  – кількість електронів, які беруть участь в процесі;  $\text{tg } \alpha$  – тангенс кута нахилу залежності  $E_{\text{p}} = f(\text{pH})$ ;  $F$  – число Фарадея (96 485 Кл/моль);  $R$  – універсальна газова стала (8,31 Дж/моль·К);  $T$  – температура (К).

У випадку ЖСЗ співвідношення  $m/n$  становить 0,76 і 0,60 для процесу окиснення і відновлення відповідно. З іншого боку, при більш детальному розгляді залежності  $E_p = f(pH)$  для процесу окиснення ЖСЗ в кислій області ( $pH$  1,5 ÷ 4,0) отримане таке лінійне рівняння:  $E_{pa} = -31,3pH + 997,6$  ( $R^2 = 0,991$ ), за яким  $m/n = 0,53$ . Згідно з отриманими даними (табл. 2.3) можна дійти висновку, що процеси окиснення і відновлення ЖСЗ, а також окиснення ТАН і АЧ відбуваються з перенесенням протонів і електронів у співвідношенні 1:2. У випадку КАН процес окиснення супроводжується перенесенням еквівалентної кількості протонів і електронів ( $m/n = 1$ ).

Таблиця 2.3

**Рівняння залежностей потенціалу піку окиснення від кислотності середовища та відповідні співвідношення кількості протонів до одного електрону ( $m/n$ )**

<b>Азобарвник</b>	<b>Рівняння залежності <math>E_p = f(pH)</math></b>	<b>Коефіцієнт кореляції</b>	<b>Розраховане значення <math>m/n</math></b>
Жовтий «Сонячний захід»	$E_{pa} = -44,7 pH + 1065$	0,997	0,76
	$E_{pc} = -35,3 pH + 952$	0,991	0,60
Тартразин	$E_{pa} = -33,8 pH + 1220$	0,982	0,57
Кармоазин	$E_{pa} = -55,1 pH + 1071$	0,998	0,93
Алюра червоний АС	$E_{pa} = -27,2 pH + 1007$	0,995	0,46

Для з'ясування природи струмів окиснення азобарвників на ВПЕ-СГ-ЦПСІ, а також кількості переносуваних електронів записана низка циклічних вольтамперограм при різній швидкості розгортки потенціалу, побудовані залежності сили струму окиснення від швидкості розгортки потенціалу, а відтак були отримані рівняння залежності  $i = f(v)$ , що мали лінійний характер ( $R^2$  від 0,991 до 0,996). Це свідчить про адсорбційну природу струму окиснення, а у випадку ЖСЗ і відновлення.

Для встановлення кількості електронів, які беруть участь при окисненні/відновленні, побудовані і опрацьовані залежності потенціалу піків окиснення/відновлення від натурального логарифму швидкості розгортки потенціалу ( $E_p = f(\lg(v))$ ) з використанням наслідків теорії Лавірона за рівнянням (2.2):

$$, \quad (2.2)$$

де  $\text{tga}$  – тангенс кута нахилу залежності  $E_p = f(\lg(v))$ ;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – температура, (K);  $\alpha$  – коефіцієнт переносу заряду;  $n$  – кількість електронів, які беруть участь в процесі;  $F$  – число Фарадея.

Отже, розраховано кількість електронів ( $n$ ) та коефіцієнт перенесення заряду ( $\alpha$ ) для процесу окиснення ( $n = 1,52$ ;  $(1-\alpha) = 0,51$ ) СХБ і відновлення ( $n = 1,52$ ;  $\alpha = 0,49$ ) для ЖСЗ. З іншого боку, спираючись на роботу Лавірона про адсорбційно-контрольовані струми для оборотних процесів, різниця між потенціалом піку ( $E_p$ ) і потенціалом напівпіку ( $E_{p/2}$ ) становить  $((E_p - E_{p/2}) = 45/((1-\alpha) \cdot n)$ . Використовуючи вказане рівняння, розрахована кількість електронів для процесу окиснення ( $n = 1,64 \pm 0,12$ ) і відновлення ( $n = 1,63 \pm 0,16$ ) ЖСЗ в інтервалі швидкостей 50-150 мВ/с. Отримані дані дозволяють дійти висновку, що процеси окиснення і відновлення ЖСЗ відбувається при перенесенні двох електронів. Беручи до уваги те, що коефіцієнт перенесення заряду для повністю незворотних процесів близький до 0,5 для ТАН, АЧ і КАН, на підставі значень величин тангенсів кутів нахилу, наведених у табл. 5, та рівняння 2 розрахована кількість перенесених електронів, яка дорівнює  $n = 1,63 \approx 2$ ,  $n = 1,76 \approx 2$  і  $n = 1,36 \approx 1$  відповідно. Отже, можна дійти висновку, що у процесі окиснення ЖСЗ, ТАН і АЧ на ВПЕ-СГ-ЦПСІ беруть участь два електрони, а при перебігу процесу окиснення КАН – лише один електрон.

Для підвищення чутливості визначення азобарвників оптимізовано умови їх адсорбції на поверхні запропонованого сенсору. Як параметри оптимізації були обрані потенціал адсорбції ( $E_{ads}$ ) та час адсорбції ( $\tau_{ads}$ ). У випадку ЖСЗ і КАН сила струму

окиснення при збільшенні потенціалу накопичення зростає до потенціалу накопичення в 400 мВ, а відтак починає зменшуватися. У випадку ТАН і АЧ зростання сили струму окиснення спостерігається до потенціалу 300 мВ. При вивченні впливу часу накопичення на силу струму азобарвників встановлено, що при збільшенні часу адсорбції сила струму окиснення азобарвників зростає і виходить на плато у випадку ЖСЗ через 180 с накопичення, а для КАН, ТАН, і АЧ – через 300 с. Для збільшення чутливості визначення азобарвників з використанням опрацьованого нами сенсору був застосований метод вольтамперометрії з квадратно-хвильовою розгорткою. Для оптимізації умов обраний один змінний параметр – амплітуда коливання (А) при частоті 25 Гц для зменшення шумів від мережі змінного струму. Для всіх азобарвників на початку спостерігається практично лінійне зростання сили струму при збільшенні амплітуди, яке потім проходить через максимум і починає поступово зменшуватися. Оптимальні умови визначення азобарвників на розробленому сенсорі узагальнені в табл. 2.4.

Таблиця 2.4

**Оптимальні параметри вимірювання аналітичного сигналу при вольтамперометричному визначенні азобарвників**

Аналіт	pH	Потенціал адсорбції ( $E_{ads}$ ), мВ	Час адсорбції ( $\tau_{ads}$ ), с	Амплітуда розгортки (А), мВ	Частота розгортки ( $\nu$ ), Гц	Швидкість розгортки потенціалу ( $\nu$ ), мВ/с
Жовтий «Сонячний захід»	2	400	180	40	25	100
Тартазин	2	300	300	30	25	100
Кармоазин	2	400	300	40	25	200
Алюра червоний АС	2	300	300	40	25	250

Аналітичні характеристики запропонованого сенсора, такі як діапазон лінійності, чутливість, гранична концентрація виявлення (LOD,  $3\sigma$ ) і визначення (LOQ,  $10\sigma$ ), представлені в табл. 2.5.

Таблиця 2.5

**Аналітичні характеристики вольтамперометричного сенсора**

Аналіт	Рівняння градуовального графіку ( $R^2$ )	Діапазон визначення, мкМ	Чутливість, мкА/мкМ	LOD, мкМ	LOQ, мкМ
Жовтий «Сонячний захід»	$i=4,24C+0,0123$ (0,997)	0,02 - 1,00	4,24	0,005	0,016
Тартразин	$i=2,75C+0,2330$ (0,996)	0,04 – 1,00	2,75	0,008	0,025
Кармоазин	$i=2,25C+0,1760$ (0,996)	0,08 – 1,00	2,25	0,010	0,033
Алора червоний АС	$i=6,13C-0,0840$ (0,992) $i=4,48C+0,2860$ (0,998)	0,04 – 0,20 0,20 – 1,00	6,13 4,48	0,005	0,015

З використанням розробленого сенсора запропоновано вольтамперометричні методики для визначення СХБ, які успішно апробовано при аналізі модельних розчинів індивідуальних СХБ різної концентрації та їх сумішей, солодких напоїв (табл. 2.6), желе (табл. 2.7) та цукерок (табл. 2.8).

Таблиця 2.6

**Результати визначення жовтого «Сонячний захід» і тартразину у модельних розчинах та солодких напоях (n = 3; P = 0,95)**

Об'єкт аналізу	Введено, мкг		Знайдено, мкг		RSD, %	
	ЖСЗ	ТАН	ЖСЗ	ТАН	ЖСЗ	ТАН
Модельний розчин	4,52	5,34	4,57±0,25	5,41±0,34	2,2	2,5
	6,33	6,41	6,39±0,28	6,43±0,12	1,7	0,6
	13,6	7,48	13,6±0,3	7,40±0,41	1,0	2,2
Вода «Mirinda»	-	-	9,58±0,83 (мкг/мл)	-	3,5	-
	5,00	5,00	14,5±0,6 (мкг/мл)	4,95±0,17 (мкг/мл)	3,6	2,8
Вода «Limco»	-	-	16,1±0,8 (мкг/мл)	17,2±0,8 (мкг/мл)	2,1	1,9
	5,00	5,00	21,1±1,0 (мкг/мл)	21,9±1,1 (мкг/мл)	3,9	3,8

Таблиця 2.7

**Результати визначення тартразину і кармоазину  
у модельних розчинах та желе (n = 3; P = 0,95)**

Об'єкт аналізу	Введено, мкг		Знайдено, мкг		RSD, %	
	ТАН	КАН	ТАН	КАН	ТАН	КАН
Модельний розчин	3,34	3,10	3,10±0,34	3,30±0,14	4,4	4,3
	6,70	6,30	6,50±0,36	5,14±0,19	2,2	3,7
	13,40	12,60	13,0±0,8	12,2±0,3	2,6	2,4
Желе зі смаком малини «ЕКО»	-	-	-	24,3±2,3 (мкг/г)	-	3,8
	5,00	5,00	4,92±0,19	29,5±1,1 (мкг/г)	3,1	2,9
Желе зі смаком персика «ЕКО»	-	-	52,7±4,8 (мкг/г)	22,8±2,4 (мкг/г)	3,7	4,2
	5,00	5,00	57,5±2,4 (мкг/г)	27,6±1,2 (мкг/г)	3,3	3,4

Таблиця 2.8

**Результати визначення тартразину та аліюри червоного АС  
у модельних розчинах та желейних цукерках (n = 3; P = 0,95)**

Об'єкт аналізу	Введено, мкг		Знайдено, мкг		RSD, %	
	ТАН	АЧ	ТАН	АЧ	ТАН	АЧ
Модельний розчин	3,3	3,1	3,22±0,14	2,93±0,09	3,5	2,6
	6,7	6,2	6,94±0,24	5,85±0,17	2,8	2,4
	13,4	12,4	12,1±0,5	12,6±0,3	3,1	2,1
Желейні цукерки «Yummi Gummi»	-	-	-	47,6±2,3 (мкг/г)	-	1,9
	5,0	5,0	4,96±0,21	52,4±2,0 (мкг/г)	3,4	3,1

В цілому, запропоновані методики вольтамперометричного визначення СХБ у харчових продуктах є достатньо чутливими та вибірковими, оскільки визначенню не заважають такі органічні домішки: 1000-разові кількості сахарози, 300-разові кількості глюкози, фруктози, цитратної (лимонної) кислоти, аскорбінової кислоти, а також 150-разові кількості натрій бензоату. Градувальні графіки лінійні у широкому інтервалі визначуваних концентрацій. Результати вольтамперометричного визначення азобарвників характеризуються задовільною відтворюваністю (RSD не перевищує 4,4%), а їх правильність перевірена методом «введено-знайдено».

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Elbann K., Sarhan O. M., Khider M., Elmogy M., Abulreesh H.H., Shaaban M.R. // *Journal of Food and Drug Analysis*. – 2017. – 25. – P. 667-680.
2. Yamjala K., Nainar M. S., Ramiseti N. R. // *Food Chem.* – 2016. – 192. – P. 813-824.
3. Coman V., Copaciu F. // *Instrumental Thin-Layer Chromatography*. – 2015. – P. 555-588.
4. Amin K.A., Abdel Hameid II H., Abd Elsttar A.H. // *Food Chem. Toxicol.* – 2010. – 48. – P. 2994-2999.
5. Andrade F. I. D., Guedes M. I. F., Vieira G. P., Mendes F. N. P., Rodrigues P. A. S., Maia C. S. C., Ávila M. M. M., Ribeiro L. D. M. // *Food Chem.* – 2014. – 157. – P. 193-198.
6. Bento W., Lima B., Paim A. // *Food Chem.* – 2015. – 183. – P. 154-160.
7. Ni Y., Wang Y., Kokot S. // *Talanta*. – 2009. – 78. – P. 432-441.
8. Soylak M., Unsal Y.E., Tuzen M. // *Food Chem. Toxicol.* – 2011. – 49. – P. 1183-1187.
9. Giovine L. D., Giovine L. D., Bocca A. P. // *Food Control*. – 2003. – 14. – P. 131-135.
10. Kartsova L. A., Alekseeva A. V., Khmel'nitskii I. K., Komissarchik S. M., Nyanikova G. G., Berezkin V.G. // *J. Anal. Chem.* – 2009. – 64. – № 12. – P. 1264-1269.
11. Razmara R. S., Daneshfar A., Sahrai R. // *J. Ind. Eng. Chem. Res.* – 2011. – 17. – P. 533-536.
12. El-Shahawi M. S., Hamza A., Al-Sibaai A. A., Bashammakh A. S., Al-Saidi H. M. // *J. Ind. Eng. Chem. Res.* – 2013. – 19. – № 2. – P. 529-535.
13. Dotto G. L., Pinto L. A. A., Hachicha M. A., Knani S. // *Food Chem.* – 2015. – 171. – P. 1-7.
14. Dotto G. L., Pinto L. A. A. // *Carbohydrate Polymers*. – 2011. – 84. – P. 231-238.
15. Yagub M. T., Sen T. K., Afroze Sh., Ang H. M. // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2014. – 209. – P. 172-184.

16. Ramazanova G. R., Tikhomirova T. I., Apyari V. V. // *J. Anal. Chem.* – 2015. – 70. – № 6. – P. 685-690.
17. Vidotti E. C., Cancino J. C., Oliveira C. C., Rollemberg M. // *Anal. Sci.* – 2005. – 21. – P. 149-153.
18. Tikhomirova T. I., Ramazanova G. R., Apyari V. V. // *Food Chem.* – 2016. – 221. – P. 351-355.
19. Chih-Hung H., Kai-Ping C., Hong-De O., Yu-Chun C., Chu-Fang W. // *Microporous Mesoporous Mat.* – 2011. – 141. – P. 102-109.
20. Volikova A. B., Ponomarenko S. A., Konstantinova A. I., Hatfield K., Perminova I. V. // *Chemosphere.* – 2016. – 145. – P. 83-88.
21. Ma X.-K., Lee N.-H., Oh H.-J., Kim J.-W., Rhee C.-K., Park K. S., Kim S.-J. // *Colloids Surf. A.* – 2010. – 358. – P. 172-176.
22. Serreau L., Beauvais M., Heitz C., Barthel E. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – 332. – № 2. – P. 382-388.
23. Zaporozhets O.A., Shulga O.V., Nadzhafova O.Y., Turov V.V., Sukhan V.V. // *Colloids Surf. A.* – 2000. – 168. – P.103-108.
24. Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М., Деревянко Е.В., Головка А.А. // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2009. – 14. – № 2. – С. 139-146.
25. Songyang Y., Yang X., Xie S., Hao H., Song J. // *Food Chem.* – 2015. – 173. – P. 640-644.
26. Пономарев В.Д. Аналитическая химия (в двух частях). – М.: Высш. школа, 1982.
27. Ягдовский В.Д. Адсорбция. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015.
28. Parida S. K., Dash S., Patel S., Mishra B. K. // *Adv Colloid Interface Sci.* – 2006. – 121. – P. 77-110.
29. Snigur D., Fizer M., Chebotarev A., Lukianova O., Zhukovetska O. // *Dyes and Pigments.* – 2022. – 198. – Art. 110028.
30. Giles C. H., Smith D., Huitson A. // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 1974. – 47. – P. 755-765.
31. de Freitas C. F., Vanzin D., Braga T. L., Pellosi D. S., Batistela V. R., Caetano W., Hioka N. // *Journal of Molecular Liquids.* – 2020. – 313. – Art. 113320.

### РОЗДІЛ 3

## ОСОБЛИВОСТІ СОРБЦІЙНОГО КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

### 3.1. Термодинамічні особливості сорбції аніонних поверхнево-активних речовин сорбентами різної природи

Останнім часом значно зріс інтерес дослідників до розробки методів визначення поверхнево-активних речовин (ПАР), що поєднують екологічну нешкідливість, високу чутливість і експресність [1]. Великі можливості в даному напрямку можуть виявляти методи аналізу, що включають сорбційне концентрування ПАР [2, 3]. З усіх класів ПАР найбільше поширення і широке застосування в промисловій і побутовій сфері одержали аніонні ПАР (АПАР) [4], що неминуче потрапляють у різні об'єкти навколишнього середовища [5, 6]. У результаті виникає необхідність контролю їхнього вмісту в різних природних об'єктах, і, зокрема, у водах.

Для вилучення АПАР з вод і подальшого використання отриманих концентратів при проведенні аналізу найбільш ефективно використовувати полярні сорбенти, що мають іонообмінні властивості. Завдяки дифільній природі іони АПАР здатні адсорбуватися на іонітах різної природи за рахунок сил, що беруть участь як у специфічних, так і в неспецифічних взаємодіях. Відмінності в характері адсорбції, а також будові адсорбційного шару аніонних ПАР на іонообмінниках різного походження, у першу чергу, визначається електрохімічними властивостями поверхневих груп сорбенту, а також гідрофільно-гідрофобними властивостями його матриці. В залежності від того, які сили беруть участь у взаємодії АПАР з поверхнею іонітів, змінюються енергетичні характеристики адсорбції, міцність утримання адсорбційного шару, а відповідно, і лабільність сорбованих молекул на поверхні [4, 5]. У зв'язку з цим, становить інтерес вивчити сорбційну взаємодію АПАР з іонітами, що мають як сильні, так і слабкі кислотні й основні властивості, з метою визначення термодинамічних функцій, що характеризують загальну

енергію процесу сорбції. Порівнюючи термодинамічні параметри можна одержати певні уявлення про внесок тих чи інших сил в адсорбційну взаємодію, а відповідно, і про збереження чи зміну індивідуальних властивостей АПАР на поверхні іонітів.

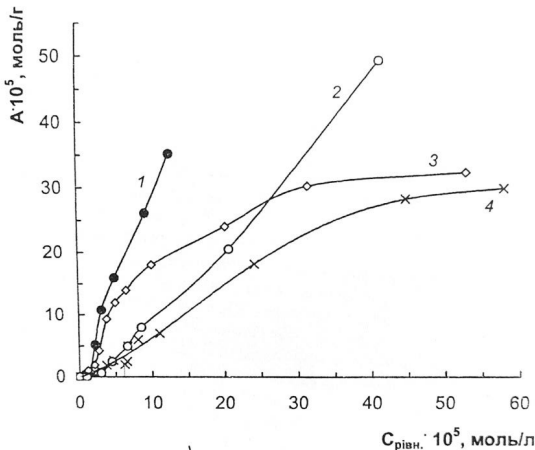
Для цього в даній роботі вивчена сорбційна взаємодія додецилсульфату натрію (ДДСNa) з поверхнею сильнокислотного катіоніту КУ-2-8, сильноосновного аніоніту АВ-17-8, а також гідратованих оксидів силіцію(IV) і алюмінію(III), що виявляють у належних умовах властивості слабкокислотного катіоніту і слабкоосновного аніоніту відповідно, в залежності від концентрації ПАР при різних рН середовища і температурах. На підставі отриманих результатів розраховані зміни стандартних термодинамічних функцій адсорбції у всіх вивчених системах АПАР – іоніт.

При виконанні досліджень використовували ДДСNa марки «ч» із вмістом основної речовини більш 99%. Як адсорбенти використовували сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 у  $H^+$ -формі, сильноосновний аніоніт АВ-17-8 у  $Cl^-$ -формі, силікагель L 5/40 для хроматографії й оксид алюмінію активований. Іоніти КУ-2-8 і АВ-17-8 попередньо подрібнювали і відбирали фракцію з розміром зерен  $0,1 \div 0,2$  мм.

Сорбцію проводили в статичних умовах за наступною методикою. У конічну колбу місткістю 100 мл, що містить 0,1 г сорбенту поміщали 50 мл розчину з певним значенням рН і температурою, що містить хлорид натрію в концентрації 0,1 моль/л для створення постійної у всіх випадках йонної сили і визначену кількість ДДСNa. Отриману суспензію перемішували на термостатуємому струшувачі протягом часу, необхідного для встановлення сорбційної рівноваги, що визначали попередньо. Для КУ-2-8 і АВ-17-8 необхідний час контакту фаз складав 20 хв, для оксигідратів – 30 хв. Потім розчин відокремлювали від сорбенту центрифугуванням і в ньому визначали залишковий вміст ДДСNa екстракційно-фотометричним методом [7]. Величину адсорбції розраховували за зміною концентрації розчину ДДСNa до і після сорбції.

З метою визначення термодинамічних характеристик процесу сорбції експериментально отримані ізотерми сорбції ДДСNa на катіоніті КУ-2-8 і силікагелі L 5/40 (СГ) при рН 8,5 та температурах 15 – 25 – 35 – 45 °С; аніоніті АВ-17-8 при рН 8,5 та температурах 15 і 25 °С і оксиді алюмінію ( $Al_2O_3$ ) при рН 2 та температурах 19 – 30 – 50 °С. Форми отриманих ізотерм трохи відрізняються, що пов'язано з розходженнями в механізмах сорбції для вивчених систем (рис. 3.1).

Ізотерми сорбції ДДСNa на аніоніті АВ-17-8 мають вид ізотерм Ленгмюра, причому на кривих фіксуються два плато – одне, невиразне, в інтервалі мікроконцентрацій  $(3 \div 5) \cdot 10^{-5}$  моль/л, і друге, більш помітне, початок якого (перегин на кривій) відповідає вихідній концентрації  $9 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Обидва плато, імовірно за все свідчать про іонообмінну взаємодію АПАР з поверхнею АВ-17-8, причому перше відповідає за насичення моношару горизонтально орієнтованими щодо поверхні іонообмінника іонами АПАР, а друге – вертикально орієнтованими.



**Рис. 3.1.** Ізотерми сорбції ДДСNa на іонітах: 1 –  $Al_2O_3$ , рН 2; 2 - КУ-2-8, рН 8,5; 3 - АВ-17-8, рН 8,5; 4 – СГ L 5/40, рН 8,5.

Ізотерми сорбції ДДСNa на  $Al_2O_3$  в інтервалі вихідних концентрацій нижче критичної концентрації міцелуотворення (ККМ) також Ленгмюрівського типу, причому найбільша адсорбція

спостерігається при рН 2. Чітко виражених плато, що свідчать про хемосорбційну взаємодію на ізотермах у цьому випадку виділити не можна, що може бути викликано неможливістю утворення на поверхні  $Al_2O_3$  міцно зв'язаного моношару адсорбованих молекул через значну конкуренцію латеральних взаємодій між вуглеводневими радикалами адсорбційним взаємодіям з поверхнею при малих концентраціях. У зв'язку з цим на поверхні  $Al_2O_3$  можуть формуватися агрегати АПАР при наявності вільних ділянок поверхні.

На поверхні катіонітів АПАР може адсорбуватися лише за рахунок сил Ван-дер-Ваальса або гідрофобних взаємодій. При дослідженні адсорбції ДДСNa на КУ-2-8 і СГ встановлено Ленгмюрівський тип ізотерм з увігнутою щодо осі концентрацій початковою ділянкою, що свідчить про низьку спорідненість сорбату до поверхні сорбентів (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

**Загальна характеристика досліджуваних іонітів**

Іоніт	Матриця	Сорбційно-активні центри	рН точки нульового заряду поверхні
КУ-2-8	сополімер стиролу і дивінілбензолу	$-SO_3H$	—
АВ-17-8	сополімер стиролу і дивінілбензолу	$-N^+(CH_3)_3Cl^-$	—
Оксид силіцію(IV)	$SiO_2$	$\equiv SiOH$ $\equiv Si-O-Si \equiv$	2-3
Оксид алюмінію(III)	$Al_2O_3$	$\equiv AlOH$ $\equiv Al-O-Al \equiv$	7,5-8,5

На підставі проведених досліджень розраховані значення диференційних стандартних термодинамічних функцій за рівняннями (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

**Термодинамічні параметри сорбції ДДСNa на КУ-2-8, АВ-17-8  
та гідратованих оксидах силіцію(IV) і алюмінію(III)**

Сорбент	Температура, К	$A_{\infty} \cdot 10^4$ , моль/г	К, л/моль	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ$ , Дж/моль·К	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$\beta$ , г/моль
КУ-2-8	288	9,52	1024	-5,86	37,30	-16,59	981
	298	7,69	944		37,30	-16,96	909
	308	6,25	876		37,32	-17,34	800
	318	5,00	813		37,29	-17,70	600
АВ-17-8	288	3,48	20620	+1,64	88,25	-23,78	16800
	298	3,48	21096		88,25	-24,66	21100
СГ L 5/40	288	5,26	997	-4,16	42,96	-16,26	1663
	298	4,00	820		41,82	-16,62	972
	308	3,08	775		41,77	-17,02	833
	318	2,38	736		41,78	-17,44	689
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	292	4,60	12805	-5,06	61,27	-22,95	10830
	303	4,48	7940		57,92	-22,61	6840
	323	7,09	2130		47,99	-20,56	2500

Аналізуючи отримані результати слід зазначити, насамперед, екзотермічний характер адсорбції ДДСNa на катіонітах при рН 8,5 і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при рН 2 і ендотермічний з невеликим значенням і  $|\Delta H^0|$  характер сорбції на АВ-17-8.

Розраховані величини сорбуємості (В) і констант адсорбційного розподілу (К) для КУ-2-8 нижче, ніж для СГ. Це можна пояснити з тих позицій, що через сильнокислотний характер поверхневих груп КУ-2-8 негативні заряди локалізовані й адсорбція АПАР протікає на неполярних ділянках матриці, і тільки в міру збільшення ступеня заповнення поверхні КУ-2-8 відбувається екранування частини сульфогруп сорбенту вуглеводневими радикалами іонів ПАР і сорбція різко зростає. Яскраво виражених гідрофобних ділянок на поверхні СГ немає, негативний заряд делокалізований і має низьку питому густину. Завдяки цьому адсорбція зростає більш монотонно на початкових ділянках ізотерм і молекули на поверхні розташовуються більш регулярно. Ослаблену електростатичним відштовхуванням фізичну

адсорбцію ДДСNa на катіонітах також підтверджують порівняно невисокі значення  $|\Delta H^0|$ .

Величини  $\Delta G^\circ$  у випадку сорбції ДДСNa на катіонітах негативні, зменшуються з ростом температури (для СГ від -17,0 до -16,6 кДж/моль, для КУ-2-8 від -16,6 до -17,7 кДж/моль). На аніоніті АВ-17-8  $\Delta G^\circ$  також незначно зменшується, однак значення  $\Delta G^\circ$  трохи нижче (від -23,8 до -24,7 кДж/моль), що також, як і величини сорбуємості ( $\beta = 1,68 \cdot 10^4 \div 2,11 \cdot 10^4$  л/моль) свідчать про набагато більшу спорідненість ДДСNa до поверхні аніоніту, чим катіонітів, що підтверджує іонний характер взаємодії ДДСNa і поверхні АВ-17-8.

Досить високі значення  $\Delta S^\circ$ , а також  $\Delta H^\circ > 0$ , відповідно до відомих уявлень [8, 9], для АВ-17-8 у порівнянні з катіонітами можуть говорити про додаткове зв'язування молекул ДДСNa з поверхнею аніоніту, де крім сил електростатичного притягання, діють Ван-дер-Ваальсові і гідрофобні сили, що виникають між олеофільними частинами іонів ПАР і гідрофобних ділянок поверхні вуглеводневої матриці АВ-17-8. Вони викликають значні зміни структури розчинника (води), що приводить до руйнування структури води навколо додецильного радикала ПАР і витисненню молекул води з поверхні сорбенту.

Відомо [9], що вирішальне значення структури іоніту для вибіркового поглинання іонів органічних речовин указує на те, що зміни термодинамічних функцій при йонному обміні варто віднести до енергетичних і ентропійних змін, що відбуваються в іоніті, а не в розчині. В нашому випадку, збільшення ентропії в порівнянні з неорганічними іонами, також може бути викликане тим, що органічний іон утворює фактично не один зв'язок з поверхнею аніоніту, тобто кількість його ймовірних станів на поверхні набагато більше, ніж для неорганічних іонів.

При рН 2 оксид алюмінію(III) виявляє властивості слабкоосновного аніоніту, однак значення  $\Delta H^\circ$  сорбції ДДСNa на даному сорбенті свідчать про фізичний характер взаємодії ( $\Delta H^\circ < 0$ ). Невисокі значення  $|\Delta H^\circ|$  свідчать про суттєвий внесок Ван-дер-Ваальсівських сил та деякий внесок міжйонного притягання аніонів ПАР до протонуваних  $[-OH_2^+]$ -груп поверхні оксигідрату.

Величина  $\Delta G^\circ$  негативна і дещо збільшується з ростом температури (від -29,95 до -20,56 кДж/моль), що також, як і досить високі величини сорбуємості ( $\beta$ ) та  $\Delta S^\circ$ , свідчать про високу сорбційну здатність  $Al_2O_3$  стосовно ДДСNa при рН 2. Причиною тому може бути додаткове зв'язування іонів ДДСNa з поверхнею сорбенту, де крім сил електростатичного притягання діють сили Ван-дер-Ваальсівської взаємодії вуглеводневої частини іона ПАР з поверхнею.

Таким чином, розглядаючи значення диференціальних термодинамічних функцій можна говорити про низьку сумарну енергію сорбційної взаємодії ДДСNa з поверхнею катіонітів і високу енергію взаємодії у випадку аніонітів. При цьому на поверхні АВ-17-8 ДДСNa міцно закріплюється за рахунок участі кулонівських, Ван-дер-Ваальсівських, гідрофобних сил, визначаючи тим самим надлишкові значення зміни термодинамічних функцій. Навпаки, на слабкоосновному аніоніті електростатична взаємодія не вносить вирішального внеску в загальну енергію взаємодії, тобто реального йонного обміну на поверхні  $Al_2O_3$  не відбувається, і іон АПАР утримується в зовнішній обкладці подвійного електричного шару без проникнення у приповерхневу гідратну оболонку. Аніони ПАР орієнтуються паралельно поверхні оксигідрату, зберігаючи індивідуальність хімічних властивостей в адсорбованому стані.

### **3.2. Сорбційно-фотометричне визначення катіонних поверхнево-активних речовин**

Останнім часом неухильно зростає виробництво і застосування синтетичних поверхнево-активних речовин (СПАР). З цим пов'язано збільшення їх вмісту в об'єктах навколишнього середовища, зокрема, в природних водах. Незважаючи на відсутність вираженої токсичності СПАР, за винятком бактерицидних катіонних СПАР, вони сприяють збільшенню вмісту інших токсичних речовин в поверхневих плівках гідросфери внаслідок адсорбційних процесів; в той же час токсичними можуть бути продукти трансформації самих пар [10, 11]. Катіонні ПАР

відносяться до найбільш токсичних СПАР. Їх нормований вміст, який для деяких становить  $\leq 0,2$  мг/л, а також необхідність посилення аналітичного контролю вимагають розробки експресних і високочутливих методів визначення їх мікрокількостей [11, 12], так як більшість відомих методів аналізу вод мають меншу чутливість. Зокрема, титриметричний метод у всіх його варіантах дозволяє визначати ПАР при їх вмісті до  $21 \cdot 10^{-3}$  М [11, 13].

Для зниження межі виявлення (**МВ**) різних методів визначення ПАР використовують попереднє концентрування екстракцією, сорбцією, хроматографією. Екстракційно-фотометричний метод є одним з найбільш простих і чутливих ( $\text{МВ} \geq 1 \cdot 10^{-5}$  М). Дещо чутливішим є екстракційно-флуориметричний метод ( $\text{МВ} \geq 5 \cdot 10^{-6}$  М) [10, 11]. Основними недоліками зазначених комбінованих методів є обмеження за **МВ**, що пов'язано з відносно невисокими коефіцієнтами розподілу (зазвичай не більше 6) в таких системах [14-16], а також необхідністю дотримуватися вимог санітарно-гігієнічних нормативів при роботі з летючими органічними розчинниками. Усунення зазначених недоліків можливо при заміні екстракції сорбцією із застосуванням твердих носіїв різної природи.

Як показала практика, методи визначення ПАР з попереднім сорбційним концентруванням чутливіші за екстракційні [11, 13-18]. Використовують різні варіанти комбінованих методів, зокрема, концентрування на мембранних фільтрах, забарвлених йонних асоціатів (**АС**) ПАР з кольоровими реагентами з подальшим твердофазним спектрофотометричним визначенням (**МВ** досягає  $1 \cdot 10^{-5}$  М) [11, 16]. Використана конкурентна сорбція КПАР катіонного барвника метиленового синього (**МС**) на силікагелі [3]; зниження ступеня сорбції **МС** пропорційно концентрації КПАР в розчині (**МВ** дорівнює  $1 \cdot 10^{-5}$  М). Попереднє хроматомембранне концентрування застосовують з наступним екстракційно-фотометричним визначенням аніонних ПАР (за зниженим **МВ** до  $1 \cdot 10^{-6}$  М) [14, 17].

Таким чином, попереднє сорбційне концентрування відкриває широкі можливості в розробці нових чутливих, вискоекспресних,

екологічно нешкідливих, нетрудомістких методів аналітичного контролю СПАР в природних водах.

Нами показано [18], що при взаємодії аніонного барвника з поверхнею силікагелю, на якому попередньо сорбована КПАР, безпосередньо на поверхні утворюється і утримується йонний асоціат КПАР з аніонним барвником стехіометричного складу, відповідно заряду реагуючих компонентів. При цьому надлишок барвника залишається у водній фазі, і його легко фіксувати фотометрично.

У цій роботі ми розробили сорбційно-фотометричний метод визначення мікрокількостей КПАР у природних водах за допомогою аніонного барвника сульфоталеїнового ряду бромтимолового синього (БТС) з попереднім адсорбційним концентруванням відповідної КПАР на силікагелі.

Використовували бісчетвертинну амонієву сіль етоній хлорид  $[(\text{CH}_3)_2\text{RN}^+(\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{R}(\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{Cl}^-(\text{ETCl}_2)$ , де R –  $\text{CH}_2\text{COOC}_{10}\text{H}_{21}$  та хлорид цетилпіридинію (ЦПСІ), що розрізняються зарядом і будовою вуглеводневих радикалів. КПАР готували розчиненням точних наважок препаратів фармацевтичної чистоти у воді. Вихідний розчин БТС концентрації  $1 \cdot 10^{-3}$  М готували розчиненням 0,0625 г БТС кваліфікації ч.д.а. у 100 мл 0,15%-ого розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

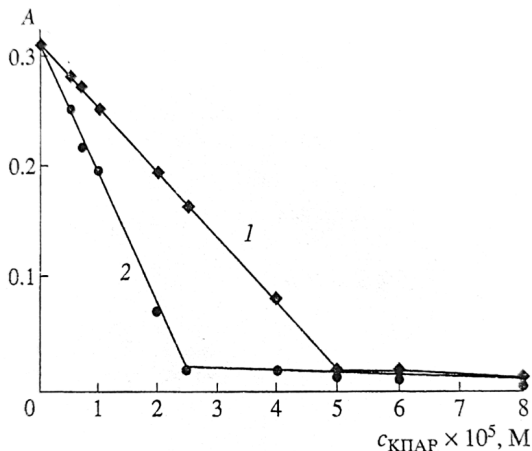
Для створення постійної йонної сили в якості фонового електроліту використовували 0,1 М розчин NaCl. Оптичну густину розчинів вимірювали на фотометрі КФК-2 при довжині поглинаючого шару 1 см і довжині хвилі 490 нм. Використовували силікагель «Silicagel L 5/40 для хроматографії» фірми «Chemapol» (Чехія).

Попередньо вивчені закономірності адсорбційної взаємодії  $\text{ETCl}_2$ , і ЦПСІ із СГ та оптимізовані умови кількісного вилучення даних КПАР сорбентом в інтервалі концентрацій  $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  М. Визначено час, достатній для встановлення рівноваги у відповідних сорбційних системах (30 хв). Кількісне вилучення КПАР спостерігається при співвідношенні по масі твердої і рідкої фаз 1:500 (0,1 г СГ при об'ємі аналізованого розчину 50 мл). При вивченні залежності ступеня сорбції КПАР силікагелем від рН встановлено, що в інтервалі рН від 4 до 8 вони вилучаються практично кількісно

(97–98%). При підвищенні кислотності розчинів до рН 2 ступінь сорбції КПАР дещо знижується (до 75%), що викликано відсутністю електростатичної складової сил адсорбційної взаємодії внаслідок досягнення точки нульового заряду поверхні силікагелю. При рН > 8 можливий, як відомо, лужний гідроліз КПАР [19], тому вивчати сорбцію КПАВ в даній області рН не має сенсу. Отже, сорбційне вилучення КПАР проводили при рН 4.

Відомо [20], що аніонний барвник бромтимоловий синій в кислому середовищі (рН від 4 до 7) знаходиться в розчинах у вигляді  $Y^{2-}$ . При рН 2,7 ÷ 2,8 БТС кількісно утворює йонні асоціати з КПАР певного складу відповідно до їх заряду. Асоціація в системі КПАР-БТС викликає невеликий гіпсохромний зсув в спектрах поглинання:  $\Delta\lambda = 20$  нм ( $\lambda_{БТС} = 480$  нм,  $\lambda_{АС} = 460$  нм) [21, 22]. При утворенні асоціатів в розчинах приблизно через 5 хв починається візуально спостережувана агрегація нейтральних молекул, що викликає помутніння. У зв'язку з цим ми не вивчали сорбцію з розчинів силікагелем йонних асоціатів КПАР з барвником. Експеримент проводили таким чином, щоб йонний асоціат КПАР-БТС утворювався безпосередньо на поверхні силікагелю. Для цього спочатку вилучали КПАР сорбцією при оптимальних умовах, і лише потім отриманий концентрат поміщали в розчин з точною концентрацією БТС з рН 2,7. Попередньо встановлено, що сам БТС при рН 2,7 не сорбується силікагелем, що, ймовірно, пов'язано з високою щільністю негативного заряду його іонів. При цьому в даних умовах оптична густина розчинів барвника, відокремлених від концентратів через 20 хв, зменшуються пропорційно кількості попередньо адсорбованого КПАР. Отримані залежності представлені на рис. 3.2. Форма кривих, а саме чіткий злам, та загальні уявлення про сорбційну здатність силікагелю дозволяють стверджувати про утворення на поверхні СГ при рН 2,7 йонних асоціатів КПАР-БТС. Йонні асоціати – частинки електронейтральні, гідрофобно гідратовані [23]. У той же час заряд поверхні силікагелю при рН 2,7 наближається до точки нульового заряду, що також призводить до зменшення гідрофільної гідратації поверхневих груп. Отже, спорідненість, а також сила адсорбційної

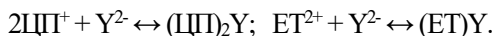
взаємодії СГ та йонного асоціату при рН 2,7, обумовлена Ван-дер-Ваальсівською взаємодією, зростає, і асоціат, що експериментально встановлено, сорбується кількісно. При цьому залишок БТС, що не прореагував, залишається в розчині.



**Рис. 3.2.** Градувальний графік для сорбційно-фотометричного визначення ЦПСІ (1) і ЕТСІ<sub>2</sub> (2).

З рис. 3.2 видно, що залежності оптичної густини розчинів від вихідної концентрації КПАР в інтервалі  $5 \cdot 10^{-6} \div 5 \cdot 10^{-5}$  М для ЦПСІ і  $5 \cdot 10^{-6} \div 2,5 \cdot 10^{-5}$  М для етоній хлориду (ЕТСІ<sub>2</sub>), прямолінійні, що дозволяє використовувати їх в якості градувальних графіків для визначення відповідних КПАР. Зважаючи на те, що даний метод є непрямим, спостерігається зворотна залежність, а нульова концентрація КПАР відповідає вихідній концентрації БТС в робочому розчині.

Злам на кривих свідчить про утворення на поверхні СГ йонних асоціатів, причому, як впливає з графіків, це відбувається при концентраціях  $5 \cdot 10^{-5}$  М для ЦПСІ і  $2,5 \cdot 10^{-5}$  М – ЕТСІ<sub>2</sub>, при сорбції з 50 мл розчинів. При цьому молярні співвідношення склали: Y:ЦПСІ = 1:2 та Y:ЕТСІ<sub>2</sub> = 1:1, відповідно до стехіометрії нижче наведених рівноваг:



Запропонований варіант непрямого сорбційно-фотометричного визначення мікрокількостей КПАР апробований на відповідних модельних розчинах з максимальною мінералізацією до 12 г/л (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

**Результати визначення КПАР в модельних розчинах**  
**(наважка СГ 0,1 г;  $\tau = 30$  хв;  $C_{\text{БТС}} = 5,00 \times 10^{-5}$  М;**  
**загальна мінералізація 12 г/л;  $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )**

<b>КПАР</b>	<b>Введено <math>C \times 10^5, \text{М}</math></b>	<b>Знайдено <math>C \times 10^5, \text{М}</math></b>	<b><math>s_r</math></b>
ЦПСІ	0,00	0,02 ± 0,02	0,064
	0,50	0,48 ± 0,02	0,038
	1,00	0,98 ± 0,01	0,012
	5,00	5,02 ± 0,01	0,002
	10,00	10,07 ± 0,01	0,001
ETCl <sub>2</sub>	0,00	0,01 ± 0,01	0,021
	0,50	0,49 ± 0,01	0,017
	1,00	1,07 ± 0,01	0,011
	2,50	2,52 ± 0,02	0,005
	5,00	4,99 ± 0,01	0,002

При мінералізації 12 г/л сумарний склад солей відповідав, (г/л): CaCl<sub>2</sub> – 0,45; MgCl<sub>2</sub> – 0,6; KCl – 0,19; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0,08; NaHCO<sub>3</sub> – 10,48; NaOH – 0,08. Як видно з представлених результатів, високий вміст фонових солей практично не впливає на чутливість розробленої методики в області мікроконцентрацій КПАР.

Дослідження при зміні об'єму розчинів ПАР дозволило встановити, що збільшення його до 250 мл не змінює відповідних значень оптичної густини і дає можливість п'ятикратного зниження МВ. Подальше збільшення об'єму розчинів призводить до значної похибки, викликаної втратами суспендованого в розчині СГ при фільтруванні.

Розроблена методика випробувана на реальних об'єктах при аналізі природних і мінеральних вод з різною загальною мінералізацією, а також методом «введено-знайдено» КПАР до даних вод (табл. 3.4, 3.5). Метрологічні показники отриманих результатів свідчать про те, що в даному методі відсутні систематичні похибки і досить висока відтворюваність. Результати, отримані при використанні стандартної добавки у вигляді суми ПАР різних класів (ЦПСІ та ЕТСІ<sub>2</sub>), дають підставу стверджувати, що ця методика може бути використана не тільки для визначення одного, але і суми різних катіонних ПАР у водах.

Таблиця 3.4

**Результати визначення КПАР в природних водах**  
**(наважка СГ 0,1 г; τ = 30 хв; С<sub>вгс</sub> = 5,00 × 10<sup>-5</sup> М; n = 5; P = 0,95)**

Об'єкт	Добавка КПАР	Введено С × 10 <sup>5</sup> , М	Знайдено С × 10 <sup>5</sup> , М	s <sub>r</sub>
Водопровідна вода, м. Одеса	-	-	0	-
	ЦПСІ	1,00	0,98 ± 0,03	0,025
		2,50	2,47 ± 0,02	0,006
	ЕТСІ <sub>2</sub>	1,00	1,02 ± 0,05	0,043
		2,00	2,03 ± 0,02	0,006
	ЦПСІ + ЕТСІ <sub>2</sub>	0,50 + 0,50	1,48 ± 0,02*	0,012
		1,00 + 1,00	2,97 ± 0,01*	0,004
Вода з р. Турунчук, Одеська обл.	-	-	0	-
	ЦПСІ	1,00	1,06 ± 0,05	0,040
		2,50	2,51 ± 0,01	0,004
	ЕТСІ <sub>2</sub>	1,00	0,98 ± 0,04	0,030
		2,00	1,97 ± 0,01	0,006
	ЦПСІ + ЕТСІ <sub>2</sub>	0,50 + 0,50	1,50 ± 0,02*	0,014
		1,00 + 1,00	3,02 ± 0,01*	0,003
Вода з оз. Ялпуг, Одеська обл.	-	-	0,50 ± 0,01	0,010
	ЦПСІ	1,00	1,50 ± 0,04	0,022
		2,50	2,97 ± 0,04	0,012
	ЕТСІ <sub>2</sub>	1,00	1,50 ± 0,01	0,002
		2,00	2,48 ± 0,01	0,004
	ЦПСІ + ЕТСІ <sub>2</sub>	0,50 + 0,50	1,98 ± 0,02*	0,008
		1,00 + 1,00	3,52 ± 0,01*	0,002

Таблиця 3.5

**Результати визначення КПАР в мінеральних водах**  
**(наважка СГ 0,1 г;  $\tau = 30$  хв;  $C_{БТС} = 5,00 \times 10^{-5}$  М;  $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )**

Об'єкт	Добавка КПАР	Введено $C \times 10^5, M$	Знайдено $C \times 10^5, M$	$s_r$
«Куюльник», загальна мінералізація 3,0-4,0 г/л	-	-	0	-
	ЦПС1	1,00	$1,05 \pm 0,04$	0,035
		2,50	$2,54 \pm 0,02$	0,07
	ЕТС2	1,00	$1,08 \pm 0,04$	0,034
		2,00	$2,04 \pm 0,02$	0,008
	ЦПС1+ЕТС2	0,50 + 0,50	$1,54 \pm 0,03^*$	0,018
		1,00 + 1,00	$3,04 \pm 0,01^*$	0,005
«Лужанська-7», загальна мінералізація 6,5-9,0 г/л	-	-	0	-
	ЦПС1	1,00	$1,05 \pm 0,04$	0,032
		2,50	$2,56 \pm 0,01$	0,006
	ЕТС2	1,00	$0,99 \pm 0,04$	0,031
		2,00	$1,95 \pm 0,05$	0,024
	ЦПС1+ЕТС2	0,50 + 0,50	$1,51 \pm 0,02^*$	0,009
		1,00 + 1,00	$3,06 \pm 0,01^*$	0,005
«Поляна квасова», загальна мінералізація 6,5-12 г/л	-	-	0	-
	ЦПС1	1,00	$1,01 \pm 0,07$	0,066
		2,50	$2,50 \pm 0,01$	0,004
	ЕТС2	1,00	$1,07 \pm 0,04$	0,030
		2,00	$2,06 \pm 0,02$	0,009
	ЦПС1+ЕТС2	0,50 + 0,50	$1,55 \pm 0,02^*$	0,012
		1,00 + 1,00	$2,98 \pm 0,01^*$	0,004

**Методика сорбційно-фотометричного визначення КПАР.**

Аліквотну частину (50 мл) досліджуваної води поміщають в стаканчики місткістю 100 мл, створюють рН 4 додаванням НСІ і NaOH. Розчини кількісно переносять в конічні колби місткістю 100 мл, що містять 0,1 г силікагелю, і поміщають в апарат для струшування на 30 хв. Після цього суспензію центрифугують 7 хв при швидкості 12-15 тис. об./хв. Отриманий центрифугат фотометрують при довжині хвилі 490 нм і товщині кювети 1 см.

Для побудови градууювального графіка в стаканчики місткістю 100 мл поміщають різні кількості розчину КПАР концентрацією  $1 \times 10^{-4}$  М і розбавляють дистильованою водою до 50 мл. Визначення проводять за наведеною вище методикою.

Межі виявлення КПАР за допомогою розробленого сорбційно-фотометричного методу при об'ємі розчинів ПАР 50 мл, становлять  $5 \times 10^{-6}$  М або близько 0,4 мг/л.

Прямолінійні ділянки рис. 3.2, використовувані як градууювальні залежності, відповідають рівнянню  $A = 0,3084 - 0,0945 c_{\text{КПАР}}$  для ЦПСІ, рівнянню  $A = 0,3059 - 0,1159 c_{\text{КПАР}}$  для ЕТСІ<sub>2</sub>. Коефіцієнти кореляції  $r^2$  складають 0,9956 та 0,9967 відповідно.

### **3.3. Сорбційно-спектрофотометричне визначення мікрокількостей нейоногенних поверхнево-активних речовин у водах різних категорій**

У зв'язку з широким використанням поверхнево-активних речовин практично у всіх галузях виробництва, медицині та в побуті вони стали у ряд пріоритетних забруднювачів гідросфери [24]. В результаті виникає необхідність контролю їх вмісту у природних водах. На сьогоднішній день найбільш розробленими є комбіновані спектроскопічні методи визначення аніонних та катіонних ПАР [25-27], які ґрунтуються на утворенні та екстракції (сорбції) йонних асоціатів ПАР з відповідними катіонними або аніонними барвниками з подальшим вимірюванням інтенсивності світлопоглинання (дифузного відбиття) отриманих екстрактів (сорбатів). До того ж активно розроблюються електрохімічні методи визначення катіонних та аніонних ПАР з використанням йонселективних електродів в яких йонофорами виступають йонні асоціати визначуваних ПАР з відповідними об'ємними протийонами, наприклад тетрафтороборатом та іншими [28, 29].

Детальний аналіз сучасних методів визначення ПАР представлено в роботі [25]. Варто відзначити, що методи визначення нейоногенних ПАР (НПАР) є менш розробленими у порівнянні з

катіонними та аніонними ПАР. В першу чергу пропонуються хроматографічні методи [30] або спектрофотометричні з хемометричними алгоритмами [31]. Вказані методи є трудомісткими та вимагають кваліфікованого персоналу або спеціального програмного забезпечення для опрацювання експериментальних даних.

Відомо [4], що НПАР класів окситильованих спиртів та етерів здатні до утворення у водних розчинах з йонами лужноземельних металів, зокрема з йонами  $Ba^{2+}$ , стійких катіонних комплексів. При цьому фізико-хімічні властивості таких комплексів та їх поведінка у водних розчинах нагадує катіоні ПАР, що в свою чергу дозволяє використовувати і відповідні методи визначення, які ґрунтуються на утворенні йонних асоціатів з трифенілметановими барвниками [26, 31].

Серед запропонованих трифенілметанових барвників можна виділити сульфоталеїнові барвники тимоловий та бромтимоловий синій, які в широкому інтервалі рН середовища існують в переважно в одно- та двозарядних аніонних формах [32].

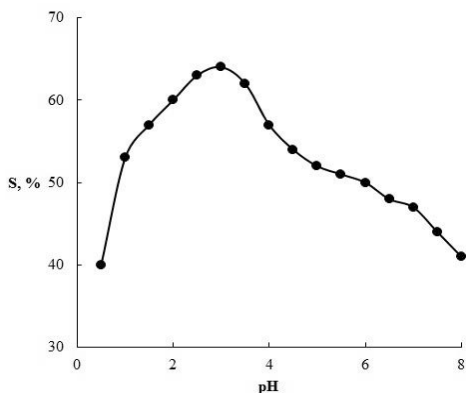
Дана робота присвячена оптимізації умов утворення та вилучення йоного асоціату бромтимолового синього з барієвим комплексом неіоногенного ПАР синтанолу ДТ-7 та розробці непрямого сорбційно-фотометричного методу його визначення в водах різних категорій.

Водний розчин НПАР з концентрацією  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л готували розчиненням точної наважки синтанолу ДТ-7 із вмістом основної речовини більше 99%. В якості сорбенту використовували гідратований оксид силіцію (силікагель L 5/40 «для хроматографії»). Вихідний розчин  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л бромтимолового синього готували розчиненням 0,0625 г БТС у 100 мл 0,15% розчину натрій карбонату.

Розчин хлориду барію з вихідною концентрацією  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л готували розчиненням наважки кристалогідрату  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  у дистильованій воді та стандартизували трилонометрично. Розчини з меншими концентраціями готували розведенням вихідних безпосередньо перед використанням. Всі реактиви, які використовували в роботі мали кваліфікацію не менше ніж ч.д.а.

Для оптимізації умов сорбційного вилучення йонних асоціатів варіювали рН розчину сорбату від 1 до 8, масу наважки силікагелю (0,05 ÷ 0,4 г) та час контакту фаз (5 ÷ 60 хв). Суспензії струшували за допомогою апарату для струшування АБУ-6с. Розчин відділяли від сорбенту центрифугуванням і в ньому визначали залишковий вміст синтанолу ДТ-7 екстракційно-фотометричним методом [18]. Оптичну густину вимірювали в кюветах з товщиною поглинаючого шару 1 см з використанням спектрофотометру СФ-56. Величину ступеня сорбції (S,%) розраховували за зміною концентрації синтанолу ДТ-7 у розчині до і після сорбції.

Попередньо встановлено, що оптимальний час контакту фаз складає 30 хвилин при наважці силікагелю 0,1 г. В подальшому детально досліджено вплив кислотності середовища (рис. 3.3) на ступінь вилучення синтанолу ДТ-7 силікагелем.

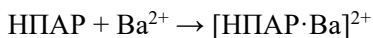


**Рис. 3.3.** Залежність ступеню вилучення синтанолу ДТ-7 від кислотності середовища на силікагелі СГ L 5/40 ( $V_{\text{сорб.}} = 50$  мл;  $m = 0,1$  г;  $\tau = 30$  хв;  $C_{\text{вих}} = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л).

Як видно з рис. 3.3, синтанол ДТ-7 вилучається силікагелем на рівні 45 – 62% в широкому інтервалі рН. В області рН точки нульового заряду силікагелю [18] спостерігається підвищення ступеню вилучення синтанолу ДТ-7 до 60% при рН 3. Зменшення ступеня вилучення НПАР в кислому та лужному середовищі обумовлено

відповідно протонуванням та дисоціацією поверхневих силанольних груп сорбенту.

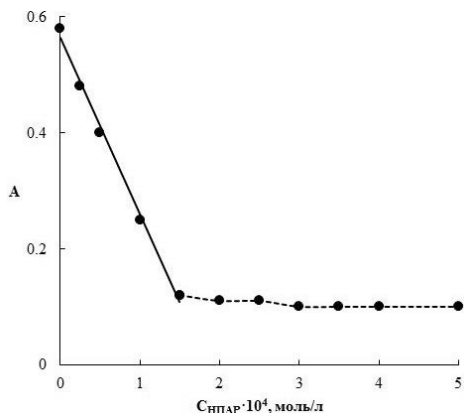
Для реалізації сорбційно-фотометричної методики визначення НПАР отримували комплексний катіон синтанолу ДТ-7 на поверхні за схемою:



Даний комплексний катіон  $[\text{НПАР} \cdot \text{Ba}]^{2+}$  утворює в кислому середовищі при рН 2-3 малорозчинні йонні асоціати з аніонними барвниками, зокрема з БТС ( $\text{Y}^{2-}$ ) стехіометрії 1:1 –  $\{[\text{НПАР} \cdot \text{Ba}]^{2+} \cdot \text{Y}^{2-}\}$ . Оскільки відомо [20], що БТС не взаємодіє у розчині з іонами  $\text{Ba}^{2+}$ , це дозволяє для одержання поверхневого йонного асоціату обробляти концентрат НПАР безпосередньо сумішшю розчинів БТС та  $\text{BaCl}_2$  при рН 3, яке відповідає максимальному виходу йонного асоціату. Утворений йонний асоціат  $\{[\text{НПАР} \cdot \text{Ba}]^{2+} \cdot \text{Y}^{2-}\}$  утримується поверхнею сорбенту, при цьому сам БТС в даних умовах не сорбується, а його концентрація в розчині знижується пропорційно кількості попередньо сорбованого на силікагелі L5/40 НПАР (рис. 3.4).

З рис. 3.4 видно, що у діапазоні концентрації від  $1,5 \cdot 10^{-5}$  до  $1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л для 50 мл розчину сорбату зменшення інтенсивності світлопоглинання задовільно ( $R^2 = 0,9947$ ) описується рівнянням:  $A = 0,563 - 3031C_{\text{НПАР}}$ . Межі виявлення (LOD) та визначення (LOQ) відповідно складають  $4,3 \cdot 10^{-6}$  та  $1,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

З метою перевірки можливості застосування запропонованої методики для аналізу мінеральних та природних вод вивчено вплив основних макрокомпонентів вод ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ). Для цього, шляхом розчинення відповідних солей калію, натрію, кальцію та магнію, були приготовані модельні розчини із вмістом синтанолу ДТ-7  $5,0 \cdot 10^{-5}$  та  $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л з різною мінералізацією (від 2 до 12 г/л). Встановлено, що при варіюванні мінералізації від 2 до 12 г/л зміни в інтенсивності світлопоглинання при визначенні синтанолу ДТ-7 не перевищують 5%. Варто відзначити, що в оптимальних умовах сорбції НПАР, аніонні та катіонні ПАР не сорбуються поверхнею силікагелю та не впливають на результати визначення НПАР запропованою методикою.



**Рис. 3.4.** Зміна світлопоглинання залишкової кількості БТС по відношенню до вихідної концентрації синтанолу ДТ-7 ( $V_{\text{сорб.}} = 50$  мл;  $m = 0,1$  г;  $C_{\text{BaCl}_2} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $\text{pH}_{\text{НПАР}} 3$ ;  $C_{\text{БТС}} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $\tau = 30$  хв;  $\lambda = 490$  нм;  $l = 1$  см).

Розроблена методика була апробована при аналізі природних і мінеральних вод з різною мінералізацією (табл. 3.6).

Таблиця 3.6

**Результати визначення нейногенних ПАР  
у природних і мінеральних водах за пропонованою  
сорбційно-спектрофотометричною методикою (n = 3; P = 0,95)**

Об'єкт	Введено НПАР $C \cdot 10^4$ моль/л	Знайдено НПАР $C \cdot 10^4$ моль/л	$s_r, \%$
Водопровідна вода, м. Одеса	-	$0,15 \pm 0,01$	5,5
	0,50	$0,63 \pm 0,03$	4,4
Вода з р. Дунай, м. Ізмаїл	-	$0,18 \pm 0,01$	5,0
	0,50	$0,66 \pm 0,04$	4,6
Мінеральна вода №1, загальна мінералізація 3,0-4,0 г/л	-	<LOQ	-
	0,50	$0,49 \pm 0,03$	4,5
Мінеральна вода №2, загальна мінералізація 6,5-12 г/л	-	<LOQ	-
	0,50	$0,52 \pm 0,03$	4,1

**Методика непрямого сорбційно-фотометричного визначення НПАР.** Аліквотну частину (50 мл) досліджуваної води поміщають в стаканчики місткістю 100 мл, встановлюють рН 3 додаванням розчину хлоридної кислоти. Отриманні розчини кількісно переносять у конічні колби місткістю 100 мл, які містять 0,1 г сорбенту силікагелю L 5/40 і поміщають в апарат для струшування на 30 хвилин. Сорбент відділяють від розчину фільтруванням через паперовий фільтр «синя стрічка» з подальшим промиванням 5 мл дистильованої води. Отриманий концентрат кількісно переносять у конічні колби місткістю 100 мл та додають 25 мл розчину, який містить БТС з концентрацією  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л та  $\text{BaCl}_2$  з концентрацією  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л при рН 3. Колби поміщають в апарат для струшування на 20 хвилин. Після того суспензію центрифугують при 1500 об./хв протягом 5 хвилин. Отриманий центрифугат фотометрують при довжині хвилі 490 нм у кюветах товщиною 1 см. Концентрацію НПАР знаходять за градувальним графіком або методом добавок.

Для побудови градувального графіку в стаканчики місткістю 100 мл поміщають 0 – 0,75 – 1,0 – 1,5 – 3,0 – 5,0 – 7,5 мл розчину синтанолу ДТ-7 з концентрацією  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, доводять об'єм отриманих розчинів до 50 мл дистильованою водою та проводять подальше визначення за вищенаведеною методикою.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Богословская Т.А. // Химия и технол. воды. – 1995. – Т. 15. – № 2. – С. 113-120.
2. Taguchi S., Morisaku K., Sengoku Y., Kasahara I. // *Analist.* – 1999. – V. 124. – P. 1489-1492.
3. Николенко Н.В., Масюта З.В., Плаксиенко И.Л., Тулопа Ф.М. // *Ж. аналит. химии.* – 1999. – Т. 54. – № 3. – С. 268-271.
4. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.М. Поверхностно-активные вещества. – М.: Наука, 1991. – 251 с.
5. Волков А.З., Живописцев В.П. // *Ж. аналит. химии.* – 1989. – Т. 44. – № 6. – С. 1126-1129.
6. Дука Г.Г., Горячева Н.В., Кетруш П.М., Михэилэ Г. Гидрохимия. Учебное пособие. – Кишинев: Госуниверситет Молдовы, 1995. – 314 с.
7. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.Н. Поверхностно-активные вещества. Справочник. – Л.: Химия, 1979. – С. 349-350.
8. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 472 с.
9. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. – Л.: Наука, 1969. – 336 с.
10. Субботина Е.И., Дедков Ю.М. // *Заводск. лаборатория.* – 1987. – Т. 53. – № 6. – С. 12.
11. Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Богословская Т.А. // Химия и технология воды. – 1993. – Т. 15. – № 2. – С. 113.
12. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 447 с.
13. Субботина Е.И., Дедков Ю.М. // *Заводск. лаборатория.* – 1987. – Т. 53. – № 7. – С. 3.
14. Москвин Л.Н., Николаева Д.Н., Михайлова Н.В. // *Журн. аналит. химии.* – 1996. – Т. 51. – № 3. – С. 304.
15. Пилипенко А.Т., Куличенко Н.Г. // *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология.* – 1991. – Т. 34. – № 5. – С. 52.
16. Taguchi S., Morisaku K., Sengoku Y., Kasahara J. // *Analyst.* – 1999. – V. 124. – P. 1484.

17. Москвин Л.Н., Михайлова Н.В., Николаева Д.Н. // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т. 51. – № 8. – С. 845.
18. Чеботарев А.Н., Щербаклова Т.М., Паладенко Т.В. // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2002. – Т.45. – №5. – С. 99-103.
19. Вильшанский В.А., Юрженко А.И. // Коллоид. журн. – 1971. – Т. 33. – № 1. – С. 35.
20. Sabnis R.W. Handbook of acid-base indicators. – Boca Raton.: CRC Press, 2008. – 416 p.
21. Ballard C.W. // J. Pharm. a. Pharmacol. – 1954. – № 6. – P. 971.
22. Саввин С.Б., Маров И.Н., Чернова Р.К. и др. // Журн. аналит. химии. – 1981. – Т. 36. – № 5. – С. 850.
23. Чернова Р.К., Амелин В.Г., Штыков С.Н. // Журн. физ. химии. – 1983. – Т. 57. – № 6. – С. 1482.
24. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. – С.Пб.: Профессия, 2004. – 240 с.
25. Bazel Y.R., Antal I.P., Lavra V.M., Kormosh Z.A. // Journal of Analytical Chemistry. – 2014. – V. 69. – № 3. – P. 211-236.
26. Chebotarev A.N., Paladenko T.V., Shcherbakova T.M. // Journal of Analytical Chemistry. – 2004. – V. 59. – № 4. – P. 309-313.
27. Nikolenko N.V., Masyuta Z.V., Plaksienko I.L., Tulyupa F.M. // Journal of Analytical Chemistry. – 1999. – V.54. – № 3. – P. 237-239.
28. Kulapina E.G., Mikhaleva N.M., Shmakov S.L. // Journal of Analytical Chemistry. – 2004. – V.59. – № 5. – P. 487-490.
29. Фізер О.І. Потенціометричні титриметричні системи на основі аналітичних форм цетилпіридинію: автореф. дис. ... канд. хім. наук : 02.00.02 / Держ. ВНЗ "Ужгород. нац. ун-т". – Ужгород, 2018. – 20 с.
30. Wang X., Kasperskia K. // Anal. Methods. – 2018. – № 10. – P. 2512-2525.
31. Sohrabi M.R., Nouri A.H., Adnani A., Masoumi H.F. // Journal of Applied Sciences. – 2007. – V. 7. – P. 148-150.
32. Chebotarev A.N., Snigur D.V. // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2016. – № 4. – P. 25-31.

## РОЗДІЛ 4

### ОСОБЛИВОСТІ СОРБЦІЇ ІОНІТАМИ: ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ ТА АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ

#### 4.1. Модифікування поверхні іонітів органічними аналітичними реагентами

Одним з напрямків розвитку фотометричних методів аналізу є розробка комбінованих методів, зокрема сорбційно-спектроскопічних і твердофазно-спектрофотометричних. При розробці методик сорбційно-спектроскопічного визначення речовин, зручними є системи на основі сорбентів, модифікованих органічними реагентами, які дозволяють досягти високої вибірковості та навіть специфічності [1, 2]. Вибір сорбенту вимагає враховувати такі його фізико-хімічні властивості як: тип і природу матриці та поверхневих функціональних груп, загальну обмінну ємність, умови експлуатації (кислотність середовища, температура) тощо. З точки зору модифікування поверхні сорбентів особливий інтерес представляють органополімерні іоніти з різними кислотно-основними характеристиками та високими коефіцієнтами концентрування і можливістю розробки на їх основі комбінованих методик сорбційно-спектроскопічного визначення речовин [2-4].

В якості модифікатора поверхні, наприклад, органополімерних аніонітів, увагу привертає широко відомий в практиці хімічного аналізу трифенілметановий реагент ксиленоловий оранжевий (КО), який у розчинах існує переважно в аніонних формах та утворює аніонні комплекси з рядом іонів металів [5, 6]. У зв'язку з чим, досить цікавим є вивчення процесу модифікування поверхні сильноосновного (АВ-17-8) та слабоосновного (Граніон АWA-G1) аніонітів КО, які можна використовувати в якості твердофазного реагенту при визначенні іонів металів.

Виходячи з вищевикладеного, метою подальших досліджень є встановлення особливостей сорбційного вилучення ксиленолового

оранжевого органополімерними аніонообмінниками АВ-17-8 та Граніон АWA-G1 у статичному режимі.

Електронні спектри поглинання в області 380÷780 нм реєстрували на спектрофотометрах СФ-56 та СФ-46 в кюветах з товщиною поглинаючого шару 1, 2 і 3 см. Кислотність середовища контролювали за допомогою скляного електрода «ЭСЛ-63-07» в парі з хлоридсрібним електродом порівняння «ЭВЛ-1МЗ» на йонімірі «И-160». ІЧ-спектри зареєстровані з використанням приставки порушеного повного внутрішнього віддзеркалення на спектрометрі FT-IR-8400S (Shimadzu), а спектри КР отримані за допомогою спектрометру DXR Raman Microscope (Thermo Scientific).

Сорбцію КО органополімерними аніонітами АВ-17-8 (сильноосновний) та Граніон АWA-G1 (слабоосновний) у С1-формі, які попередньо були підготовлені за методиками [7], вивчали в статичних умовах. У ряд сорбційних колб місткістю 150 мл вносили наважки сорбенту (0,2 ÷ 0,8 г) з діаметром зерен аніоніту 0,43 ÷ 0,50 мм, додавали розчини КО з фіксованим значенням рН (1 ÷ 9) та різною початковою концентрацією ( $2 \cdot 10^{-5}$  ÷  $2 \cdot 10^{-4}$  М). Сорбційні колби закріплювали в термостатованому апараті для струшування (Water bath shaker type 357) протягом відповідного часу ( $\tau_{\text{конт.}}$ , хв). Залишкову концентрацію КО у фільтраті визначали спектрофотометрично.

Оптимізацію умов сорбції КО проводили із застосуванням математичного планування експерименту за методом латинських квадратів 4×4 [8]. Побудову і обробку ізотерм сорбції в рамках адсорбційної моделі Ленгмюра, а також розрахунок термодинамічних параметрів сорбції проводили відповідно до рекомендацій [9] за температури від 293 К до 313 К за оптимальних умов сорбції.

Десорбцію КО з поверхні аніонообмінників проводили протягом 15 хв 25-100 мл розчинами 1 М сульфатної кислоти, 1 М гідроксиду натрію або дистильованою водою.

Встановлено [6, 10] величини констант іонізації відповідних функціональних груп і запропоновано схему йонно-молекулярних рівноваг та побудовано відповідну діаграму розподілу рівноважних кислотно-основних форм. За даними робіт [6, 10] можна виділити

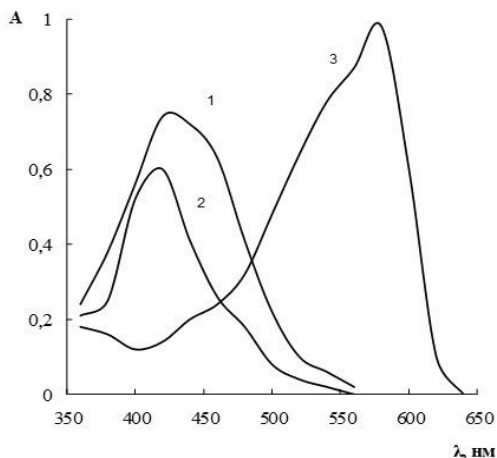
інтервали рН домінування трьох аніонних форм КО:  $\text{H}_5\text{R}^-$  (рН 1 ÷ 3),  $\text{H}_3\text{R}^{3-}$  (рН 4 ÷ 6) та  $\text{H}_2\text{R}^{4-}$  (рН 7 ÷ 10) з максимумами поглинання при 415, 410 та 580 нм відповідно (рис. 4.1).

Оптимальні умови сорбційного вилучення КО при 293 К (рН, масу наважки сорбенту, час контакту фаз та діаметр зерна аніоніту) сильноосновним (АВ-17-8) та слабоосновним (Граніон АВА-Г1) аніонітами узагальнено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

**Оптимальні умови сорбції КО аніонітами  
АВ-17-8 та Граніон АВА-Г1 у статичному режимі  
за температури 293 К**

Умови	АВ-17-8	Граніон АВА-Г1	
рН	5	5	9
м <sub>с</sub> , г	2	0,6	0,6
d <sub>з</sub> , мм	0,43÷0,50	0,43÷0,50	0,43÷0,50
τ <sub>конт.</sub> , хв	90	60	60
S, %	15	90	95



**Рис. 4.1.** Спектри світлопоглинання водних розчинів КО при різних значеннях рН ( $C_{\text{КО}} = 1 \cdot 10^{-4}$  М,  $l = 2$  см): 1 –  $\text{H}_5\text{R}^-$  (рН 1 ÷ 3); 2 –  $\text{H}_3\text{R}^{3-}$  (рН 4 ÷ 6); 3 –  $\text{H}_2\text{R}^{4-}$  (рН 7 ÷ 10).

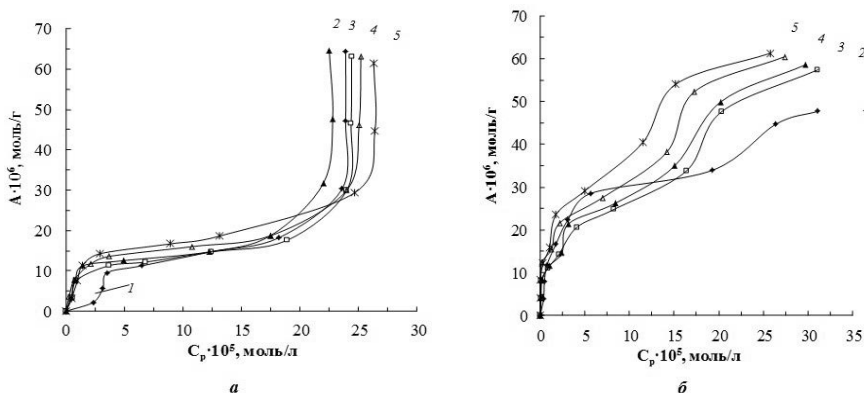
Слід відмітити, що за вказаних у табл. 4.1 умов при вилученні КО за допомогою АВ-17-8 ступінь сорбції не перевищує 15%, а при використанні Граніону АWA-G1 при рН 5 складає не менш 90% та при рН 9 біля 95%. Отримані данні свідчать про невелику спорідненість КО до сорбенту АВ-17-8. Високі значення ступеню сорбції КО слабоосновним аніоном Граніон АWA-G1 обумовили його вибір для подальших досліджень.

На відміну від аніоніту АВ-17-8, склад матриці та природа поверхневих функціональних груп якого загальновідомі [7], в технічних умовах виробництва аніоніту Граніон АWA-G1 (ТУ 2227-007-94654541-2010) така інформація не додається. Нами досліджено ІЧ- та КР-спектри аніоніту Граніон АWA-G1 в яких згідно [11] можна виділити та віднести до відповідних функціональних груп ряд характеристичних смуг. Розширена смуга в ІЧ-спектрі в області  $3100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  з максимумом при  $3269\text{ см}^{-1}$  відповідає валентним коливанням О-Н груп адсорбованої або включеної до структури гелю води. В КР- та ІЧ-спектрах, смуги в області  $3100\text{--}2800\text{ см}^{-1}$  відповідають валентним коливанням С-Н різних вуглеводневих фрагментів, зокрема акрилових сополімерів з поліамідами, що узгоджується зі спектрами доступними в базах даних стандартної комплектації ІЧ та КР-спектрометрів. Смуга при  $2780\text{ см}^{-1}$  (ІЧ) та  $2785\text{ см}^{-1}$  (КР), відповідає коливанням N-H триалкіламонійної групи  $R_3NH^+$ . Інтенсивна смуга в ІЧ-спектрі при  $1638\text{ см}^{-1}$ , яка слабо проявляється в КР-спектрі при  $1647\text{ см}^{-1}$  відповідає коливанням амідної групи. Смуга при  $1552\text{ см}^{-1}$  (ІЧ), ймовірно відповідає деформаційним коливанням амідного фрагмента. Таким чином, активними адсорбційними центрами поверхні Граніону АWA-G1 є триалкіламонійні групи.

Побудову ізотерм сорбції КО поверхнею аніоніту Граніон АWA-G1, а також вивчення процесів сорбції-десорбції у подальшому проводили за оптимальних умов (табл. 4.1). Ізотерми адсорбції за різних температур наведено на рис. 4.2.

Враховуючи встановлені за допомогою методів ІЧ та КР-спектроскопії особливості поверхні Граніон АWA-G1, а також

геометрію КО, можна припустити, що на початку формування адсорбційного шару, молекули сорбату ймовірно розташовані на поверхні планарно, в наслідок чого частина активних центрів аніоніту «блокуються». При збільшенні початкової концентрації сорбату в розчині може відбуватися переорієнтація його молекул відносно поверхні іоніту до вертикального, що супроводжується збільшенням адсорбційних центрів, які приймають участь у процесі сорбції. Останнє підтверджують значення граничної адсорбції ( $A_{\infty}$ ) (табл. 4.2), які встановлені за початковими ділянками ізотерм сорбції.



**Рис. 4. 2.** Ізотерми сорбції КО аніонітом Граніон АWA-G1, які отримані при рН 5 (*a*) та рН 9 (*б*) при різних температурах  $T$ , К: 1 – 293; 2 – 298; 3 – 303; 4 – 308; 5 – 313.

З підвищенням температури (табл. 4.2) збільшується кількість сорбованого КО, що обумовлене прискоренням процесу переорієнтації молекул сорбату на поверхні сорбенту. Оскільки Ван-дер-Ваальсівські площі йонів КО, які домінують при рН 5 ( $S_{H_3R^{3-}} = 866,67 \text{ \AA}^2$ ) та рН 9 ( $S_{H_2R^{4-}} = 865,39 \text{ \AA}^2$ ), суттєво не відрізняються, тому більший внесок в специфіку формування адсорбційного шару при різній кислотності середовища має величина заряду КО, що супроводжується збільшенням значень  $A_{\infty}$  більше ніж у три рази (табл. 4. 2).

**Значення  $A_{\infty}$  при вилученні КО аніонітом Граніон АWA-G1 у статичному режимі при варіюванні температури**

T, К	$A_{\infty} \cdot 10^6$ , моль/г	
	Граніон АWA-G1 (рН 5)	Граніон АWA-G1 (рН 9)
293	9,6	28,6
298	7,6	47,6
303	11,3	49,9
308	13,6	52,3
313	14,2	54,0

Порівняльний аналіз початкових ділянок ізотерм сорбції, отриманих при рН 5 (рис. 4.2 а) в області невеликих концентрацій сорбату ( $2 \cdot 10^{-5} \div 9 \cdot 10^{-5}$  М) дозволяє відмітити перехід типу ізотерми сорбції КО у вигляді частки  $H_3R^{3-}$  за допомогою Граніон АWA-G1 з S3-типу (при 293 К, крива 1) на L3-тип ( $\geq 298$  К, криві 2-5). Останнє може бути обумовлено зміною механізму сорбції внаслідок підвищення температури у сорбційній системі та переваги взаємодії типу «сорбат – поверхня сорбенту» над взаємодією «сорбат – сорбат». Слід відмітити, що при рН 9 (рис. 4.2 б), початкові ділянки ізотерм сорбції КО (криві 1-5) відносяться до H4-типу, що відповідає високій спорідненості адсорбату до поверхні сорбенту і пояснюється наявністю локалізованих зарядів на поверхні аніоніту та більшим негативним зарядом аніонної форми ( $H_2R^{4-}$ ) КО в наслідок чого формування адсорбційного шару відбувається переважно за рахунок електростатичних сил.

Для встановлення термодинамічних параметрів сорбції КО аніонітом Граніон АWA-G1, побудовані ізотерми сорбції оброблені з використанням лінеаризованої форми рівняння Ленгмюра [9, 12] (табл. 4.3).

Таблиця 4.3

**Значення термодинамічних параметрів сорбційного вилучення КО аніонітом Граніон АWA-G1**

	рН 5				рН 9				
Т, К	298	303	308	313	293	298	303	308	313
$K \cdot 10^{-6}$	15,1	25,2	27,7	98,6	16,2	69,1	76,8	86,1	95,8
$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	-40,9	-42,9	-43,9	-42,8	-38,4	-39,3	-39,6	-41,2	-43,1

Як видно з табл. 4.3, величини вільної енергії Гіббса ( $\Delta G^\circ$ ) сорбції КО при рН 5 і 9 мають негативні значення, що вказує на доволний характер процесу сорбції та свідчить про те, що початковий процес формування адсорбційного шару відбувається переважно за рахунок хемосорбції.

Для визначення стійкості модифікованого КО аніоніта Граніон АWA-G1 та його придатності для використання в якості твердофазного реагенту досліджено десорбцію КО з поверхні аніоніту. При дослідженні десорбції КО встановлено, що дистильована вода та 1 М розчини сульфатної кислоти несуттєво десорбують КО ( $S_{\text{дес}} \leq 25\%$ ). В той же час, 1 М розчин натрію гідроксиду десорбує КО з поверхні модифікованого аніоніту до  $S_{\text{дес}} \approx 65\%$ .

Таким чином встановлені оптимальні умови вилученні КО за допомогою органополімерних аніонітів АВ-17-8 та Граніон АWA-G1 та показано, що найбільш ефективно КО сорбується слабоосновним аніонітом Граніон АWA-G1. Встановлено, що максимальне сорбційне вилучення (90–95%) КО Граніоном АWA-G1 відбувається за 60 хв при рН 5 і 9. На основі отриманих ізотерм сорбції та розрахованих термодинамічних параметрів зроблено припущення про механізм сорбції. Показано, що на механізм сорбції КО поверхнею аніоніту Граніон АWA-G1 впливає температура та рН середовища. Встановлено, що модифікований за допомогою КО аніоніт Граніон АWA-G1 стійкий до десорбції водою та кислотами й може в подальшому використовуватись в якості твердофазного реагенту для вилучення і визначення різноманітних екотоксикантів з водних зразків різного походження.

## 4.2. Сорбційне вилучення Мангану у формі комплексу з кармозином на аніоніті АВ-17-8 у динамічному режимі

Однією з важливих задач аналітичної хімії – є розробка нових високочутливих методів визначення біогенних елементів, які впливають на стан природних водойм. Сполуки Мангану потрапляють у водойми зі стічними водами марганцевих збагачувальних підприємств, металургійних заводів, підприємств хімічної промисловості та з шахтними водами. Зрештою Манган активно включається у біогеохімічний колообіг за участю водних організмів, насамперед фітопланктону [13, 14].

Загальновідомо, що Манган, як важкий метал, є загрозливим для біоти через його гостру токсичність і здатність до акумуляції у водоймах до небезпечних рівнів. У процесі окиснення і адсорбції на завислих у воді органічних і неорганічних частинках Манган переходить у форми, які накопичуються у донних відкладах, зумовлюючи вторинне забруднення водойм, а вихід його з мулових шарів значно погіршує якість води та є загрозливим для питного водопостачання [14, 15]. Надмірне надходження сполук Мангану в організм людини і тварин спочатку може призвести до ураження центральної нервової системи, згодом – до порушення функціонування легеневої, серцево-судинної та гепатобіліарної систем.

Серед органічних реагентів (ОР), що здатні до взаємодії з іонами Мангану у відповідному ступені окиснення з утворенням забарвлених продуктів реакції, в основному використовуються такі: формальдоксим, 1-(2-піридилазо)-нафтол-2, 4-(2-піридилазо)-резорцин, діетилдітіокарбамінат натрію, дитизон, піридин, дифенілкарбазон та ін. [16]. Проте перераховані ОР, як і більшість інших ОР характеризуються малою селективністю, що потребує маскування або відокремлення заважаючих макро- та мікроелементів та ускладнює визначення цільового іону металу. Особливий інтерес викликають реакції, які супроводжуються зміною окисно-відновного потенціалу (ОВП) хімічної системи, у наслідок чого проходить взаємне окиснення-відновлення металу і ОР з утворенням стійкої комплексної

сполуки (**КС**) [17, 18], а перевагою при використанні таких реакцій в аналізі є збільшення їх селективності. Уваги заслуговують органічні редокс-реагенти, одним із яких є 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтол-1 (кармоазин, КАН). Так, в роботах [17, 18] показано, що серед p- та d- полівалентних елементів з КАН здатні взаємодіяти такі редокс-пари як:  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$  (0,907 В),  $\text{SeO}_4^{2-}/\text{SeO}_3^{2-}$  (1,15 В),  $\text{VO}_4/\text{VO}^+$  (1,26 В),  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  (1,33 В) та  $\text{MnO}_4/\text{Mn}^{2+}$  (1,51 В), що обумовлено величиною їх ОВП.

У роботах [17-19] вперше досліджено процес комплексоутворення Маргану(VII) з КАН. Показано, що у слабкокислому середовищі (рН 6)  $\text{Mn(VII)}$  відновлюється до  $\text{Mn(II)}$ , а КАН деструктивно окислюється до двох самостійних нітрогеновмісних органічних сполук. Подальша стадія комплексоутворення протікає між іонами  $\text{Mn(II)}$  і одним із продуктів окиснення молекули КАН з утворенням негативно зарядженої, забарвленої у цегляно-рожевий колір КС складу  $\text{Me:L} = 1:1$  ( $\lambda = 430$  нм,  $\rho_{\text{номпл. 6, } \epsilon} = 9,5 \cdot 10^3$ ). Отриманий комплекс може бути рекомендований в якості аналітичної форми при розробці простих і зручних у використанні індикаторних трубок (**ІТ**), які працюють у динамічному режимі й заповнені твердим носієм (сорбентом). При цьому процеси сорбції-десорбції, які протікають в ІТ необхідно розглядати як багатостадійний гетерогенний процес, який включає ряд закономірностей масопереносу при обтіканні частинок сорбенту суцільною рідкою фазою розчину сорбату з врахуванням гідродинамічних умов [20-22], а найважливішими параметрами, які характеризують ефективність і фізико-хімічні особливості гетерогенних систем, що працюють в динамічному режимі сорбції, є термодинамічні й, в першу чергу, кінетичні [23, 24]. Вивчення впливу властивостей сорбенту, складу розчину, швидкості його пропускання через сорбційну колонку, температури й інших факторів на термодинамічні й кінетичні характеристики процесу сорбції, є необхідним етапом при дослідженні механізму формування адсорбційного шару на поверхні гранул сорбенту.

Приготування вихідного розчину КС проводили за методикою [19] наступним чином: в ряд мірних колб ємністю 100 мл послідовно вносили від 0,18 до 12,00 мл розчину Mn(VII) концентрацією  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, по 2 мл розчину КАН ( $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л) та доводили об'єм до мітки бідистильованою водою з рН 6, ретельно перемішували отримані розчини. Світлопоглинання розчинів вимірювали через 10 хв на спектрофотометрі СФ-46 у скляній кюветі з товщиною оптичного шару  $l = 2$  см при довжині хвилі 430 нм відносно розчину «холостого» досліджу.

Динамічне сорбційне концентрування здійснювали за допомогою сильноосновного органічного полімерного аніонообмінника АВ-17-8 (СІ-форма) при варіюванні наступних параметрів: діаметр зерен сорбенту різних фракцій –  $d_z$ , мм:  $0,15 \div 0,30$ ;  $0,30 \div 0,40$ ;  $0,40 \div 0,43$ ;  $0,43 \div 0,50$ , які знаходилися у термостатованій при  $20^\circ\text{C}$  сорбційній колонці діаметром –  $d_k$ , мм: 6 – 8 – 10; початкова концентрація ( $C_{\text{поч}}$ ) комплексу на вході в сорбційну колонку від 0,2 мг/л до 2 мг/л; маса наважки сорбенту ( $m_c$ ) 0,5 г; об'ємна швидкість ( $V_{\text{об}}$ ) пропускання розчину КС через сорбційну колонку від 4,0 до 10,0 мл/хв.

Отримані данні опрацьовували за допомогою наступних формул (4.1-4.3):

$$Q = \frac{C_{\text{поч}} - C_{\text{зал}}}{m_c} \cdot V_{\text{р-ну}}, \quad (4.1)$$

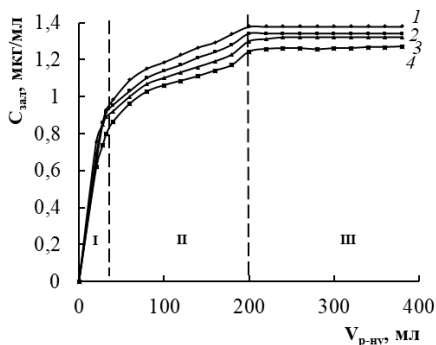
$$\tau_{\text{конт.}} = \frac{V_{\text{сорб.}}}{V_{\text{об.}}}, \quad (4.2)$$

$$\beta = \frac{dM}{L \cdot F \cdot \Delta c (1 - \varepsilon) \tau}, \quad (4.3)$$

де  $Q$  – кількість сорбованого КС у фазі сорбенту, мг/г;  $m_c$  – маса наважки сорбенту, г;  $V_{\text{р-ну}}$  – об'єм робочого розчину КС, який був у контакті з фазою сорбенту, мл;  $\tau_{\text{конт.}}$  – час контакту розчину КС з фазою сорбенту, хв.;  $V_{\text{сорб.}}$  – об'єм сорбенту у колонці, мл;  $\beta$  – коефіцієнт масообміну,  $\text{с}^{-1}$ ;  $dM$  – величина сорбції в кг за 1 с;  $\Delta c$  – середня рушійна сила процесу,  $\text{кг}/\text{м}^3$  ( $\Delta c = C_{\text{поч}} - C_{\text{зал}}$ );  $F$  – площа поперечного перерізу сорбційної колонки,  $\text{м}^2$ ;  $\varepsilon$  – пористість шару аніоніту;  $V_{\text{об}}$  – об'ємна

швидкість пропускання розчину крізь шар сорбенту, мл/хв.;  $\tau$  – час при виході на плато, хв. ( $\tau = V_{p-ny} \cdot V_{об}$ ).

Як відомо [23, 24] побудова динамічних кривих сорбції дозволяє оцінити не тільки робочі характеристики сорбенту, але й одержати інформацію про специфіку утворення адсорбційних шарів на їхній поверхні. Із цією метою отримані вихідні криві сорбції КС аніонітом АВ-17-8 у динамічному режимі (рис. 4.3).



**Рис. 4.3.** Вихідні криві сорбції досліджуваного КС у фазі сорбенту АВ-17-8 ( $C_{поч. Mn(VII)} = 2,0$  мг/мл;  $d_k = 10$  мм;  $m_c = 0,5$  г;  $d_3 = 0,43 \div 0,50$  мм;  $V_{об}$ , мл/хв: 1 – 4; 2 – 6; 3 – 8; 4 – 10).

При порівняльному аналізі вихідних кривих можна відмітити ідентичність їх форми, а також наявність трьох ділянок, які характеризують відповідні етапи формування адсорбційних шарів КС на поверхні аніоніту. Ділянки I та II свідчать про початковий етап формування моношару на поверхні сорбенту; ділянка III – про завершення формування моношару, що супроводжується утворенням більш щільного адсорбційного шару. Цей факт можна пояснити наступним чином. Основним процесом, який визначає адсорбційну взаємодію у досліджуваній системі є електростатичне притягання негативно зарядженого комплексу позитивно зарядженою поверхнею аніоніту та утворення міцного моношару комплексу. Додаткове закріплення комплексу обумовлене дисперсійними взаємодіями між

молекулами КС та фенільними радикалами матриці АВ-17-8. При цьому адсорбційний моношар КС частково гідрофобізує поверхню гранул аніоніту й імовірно розташовується переважно планарно (ділянка I та II). У подальшому, формування більш щільного адсорбційного шару (ділянка III) на гідрофобізованій поверхні, може бути пов'язано з частковою переорієнтацією молекул КС відносно поверхні сорбенту, що призводить до відкриття нових адсорбційних центрів, які були блоковані молекулами КС.

Для виявлення індивідуальних особливостей сорбції комплексу на АВ-17-8 проведено обробку відповідних вихідних кривих, отриманих при варіюванні  $V_{об}$ ,  $d_k$  та  $d_3$  у координатах  $A = f(\tau_{конт.})$  та розраховані числові значення коефіцієнтів швидкості процесу сорбції ( $B$ , мг/(г·хв)), які узагальнено в табл. 4.4.

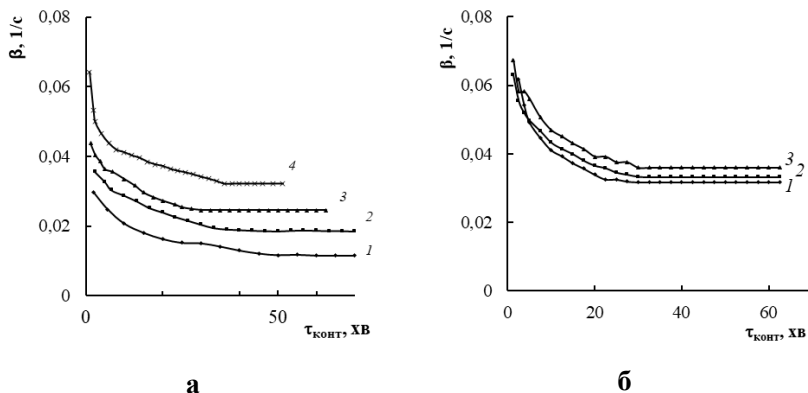
Таблиця 4.4

**Числові значення коефіцієнту  $B$  у досліджуваній системі**

	Параметр системи					
	$V_{об}$ , мл/хв				$d_k$ , мм	$d_3$ , мм
	4	6	8	10	4 - 6 - 8 - 10	0,15÷0,30; 0,30÷0,40; 0,40÷0,43; 0,43÷0,50
<b><math>B</math>, мг/(г·хв)</b>	9,24	15,75	19,72	27,52	19,72	16,16

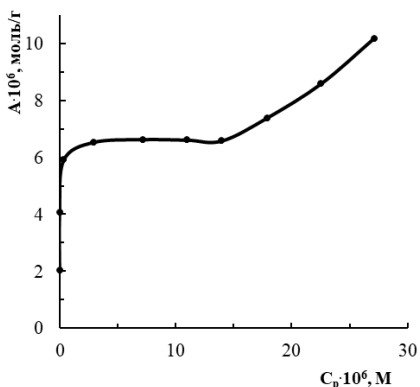
Як видно з таблиці, при формуванні адсорбційного шару вищеописаний процес переорієнтації КС відносно поверхні сорбенту, а отже й коефіцієнт швидкості процесу сорбції збільшується зі зростанням  $V_{об}$ . Отже, максимальні значення коефіцієнту  $B$  спостерігаються при  $V_{об} = 10$  мл/хв. До того ж коефіцієнт  $B$  залишається незмінним при варіюванні  $d_3$  і  $d_k$ . Останнє підтверджують графічні залежності коефіцієнта масообміну ( $\beta$ , 1/с) від часу контакту розчину сорбату з фазою сорбенту, які отримані при варіюванні  $V_{об}$ ,  $d_3$  та  $d_k$  (рис. 4.4). Враховуючи ідентичний характер кривих, отриманих при варіюванні  $d_3$  та  $d_k$ , на рис. 4.4 (б) наведено залежності, отримані при різних  $d_k$ .

Як видно з рис. 4.4, на низхідних ділянках отриманих кривих спостерігається зменшення коефіцієнта масообміну з подальшою стабілізацією на протязі тривалого часу. Однак, при проведенні вилучення КС у сорбційних колонках з різними  $d_k$  та  $d_k$  числові значення коефіцієнту масообміну змінюється майже однаково. На відміну від цього, при  $V_{об}$  від 4 мл/хв до 8 мл/хв (криві 1-3 на рис. 4.4 а) коефіцієнт  $\beta$  змінюється повільно протягом усього досліджуваного часового інтервалу. Необхідно зазначити, що при виборі оптимальних умов сорбційного вилучення речовин у динамічному режимі, обирають ті параметри, при яких найменш суттєво змінюється коефіцієнт масообміну протягом усього часу експерименту [20, 24]. Отже, для подальшого дослідження системи обрано  $V_{об} = 8$  мл/хв.



**Рис. 4.4.** Залежність коефіцієнта масообміну від часу контакту розчину сорбату з фазою сорбенту (**а** – при варіюванні  $V_{об}$ ,  $см^3/хв$ : 1 – 4; 2 – 6; 3 – 8; 4 – 10; **б** – при варіюванні  $d_k$ , мм: 1 – 6; 2 – 8; 3 – 10).

На підставі отриманих експериментальних даних побудовано ізотерму сорбції досліджуваного КС аніонітом АВ-17-8 у динамічному режимі (рис. 4.5).



**Рис. 4.5.** Ізотерма сорбції досліджуваної КС аніонітом АВ-17-8 в динамічному режимі.

За класифікацією Джайлса [25] отриману ізотерму можна віднести до Н-типу, що свідчить про високу спорідненість сорбату до поверхні сорбенту. Наявність на ізотермі плато з подальшим збільшенням величини адсорбції ( $A$ ), підтверджує вище наведені міркування щодо специфіки формування адсорбційних шарів при вилученні КС аніонітом АВ-17-8 у динамічному режимі та повністю корелює з описаними вище процесами на відповідних ділянках вихідної кривої.

Таким чином, показано, що при виборі оптимальних умов концентрування комплексу, можливий досить широкий діапазон геометричних параметрів сорбційної колонки та фракції іоніту. Визначено, що оптимальна об'ємна швидкість пропускання сорбату через сорбційну колонку повинна бути 8 мл/хв, діаметр сорбційної колонки – 10,0 мм, наважка сорбенту – 0,5 г, діаметр зерен іоніту –  $0,43 \div 0,50$  мм. Результати проведених експериментів можна застосувати для розробки візуально-кольорометричної тест-методики визначення Мангану(VII) за допомогою індикаторних трубок, а також кількісного – з використанням методу спектроскопії дифузного відбиття.

### 4.3. Сорбційне вилучення Меркурію(II) у вигляді комплексу з кармоaziном на аніоніті АВ-17-8 у динамічному режимі

Сполуки Меркурію займають одне з перших місць по токсичності серед хімічних речовин, які становлять загрозу для живих організмів, що обумовлено їх високою рухливістю і здатністю легко проникати в організм людини з водою, їжею та повітрям (ГПК у поверхневих та господарсько-побутових водах – 0,0005 мг/мл; у стічних водах – 0,005 мг/мл) [26, 27]. У зв'язку з цим, актуальною задачею залишається пошук нових вибіркового органічних реагентів або створення твердофазних реагентів на основі відомих аналітичних реагентів та відповідних сорбентів.

Серед органічних реагентів, що взаємодіють з іонами Меркурію(II) з утворенням забарвлених продуктів реакції, в основному використовуються наступні: дитизон, тіокетон Міхлера, нафтілкарбазон, ксиленоловий оранжевий, дифенілкарбазон та ін. [28]. Однак, більшість ОР характеризуються недостатньою селективністю та потребують маскування або відокремлення заважаючих макро- та мікроелементів, що ускладнює методику визначення цільового іону металу. Особливий інтерес представляють реакції комплексоутворення, які супроводжуються зміною окисно-відновного потенціалу хімічної системи, у наслідок чого проходить взаємне окиснення-відновлення металу і ОР та утворення стійкої комплексної сполуки [29, 18]. Основною перевагою таких реакцій в хімічному аналізі є збільшення їх вибіркової. Враховуючи останнє, слід звернути увагу на органічні редокс-реагенти, одним із яких є 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтол-1 (кармоазин, КАН), який широко використовується в якості барвника (E122) в харчовій і фармацевтичній промисловості. Так, в роботах [29, 18] показано, що серед полівалентних p- та d-елементів з КАН здатні взаємодіяти такі редокс-пари як:  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$  (0,907 В),  $\text{SeO}_4^{2-}/\text{SeO}_3^{2-}$  (1,15 В),  $\text{VO}_4/\text{VO}^+$  (1,26 В),  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  (1,33 В) та  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  (1,51 В), що обумовлено величиною їх ОВП.

У роботі авторів [29] вперше досліджено особливості реакції комплексоутворення в окисно-відновній системі Меркурій(II) – КАН та визначені її хіміко-аналітичні характеристики ( $\lambda = 590$  нм,  $pH_{\text{компл.}}$  6,4;  $C_{\text{min}} = 0,014$  мг/мл,  $\varepsilon = 1,5 \cdot 10^3$ ). Встановлено, що у досліджуваній системі Меркурій(II) відновлюється до Меркурію(I), а кармоазин окислюється до кармоазону (**КАОН**) з подальшою їх взаємодією та утворенням забарвленого у червоно-фіолетовий колір аніонного комплексу **Hg(I)–КАОН** складу Me:L = 1:1. Останній може бути рекомендований в якості аналітичної форми при розробці індикаторних трубок, які працюють у динамічному режимі й заповнені твердим носієм (сорбентом). Перевага таких ІТ полягає в простоті й зручності визначення речовин-токсикантів. При цьому процеси сорбції-десорбції необхідно розглядати як багатостадійний гетерогенний процес, який включає ряд закономірностей масопереносу при обтіканні часток сорбенту суцільною рідкою фазою розчину сорбату з врахуванням гідродинамічних умов [20-22]. Найважливішими параметрами, які характеризують ефективність і фізико-хімічні особливості гетерогенних систем, що працюють в динамічному режимі сорбції, є термодинамічні й, в першу чергу, кінетичні [23, 24]. Вивчення впливу властивостей сорбенту, складу розчину, швидкості його пропускання через сорбційну колонку, температури й інших факторів на термодинамічні й кінетичні характеристики процесу сорбції, є необхідним етапом при дослідженні механізму формування адсорбційного шару на поверхні гранул сорбенту.

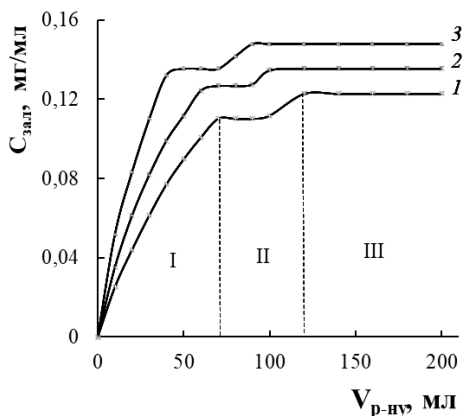
Як відомо, сорбційне концентрування в статичних та динамічних умовах застосовують як для вилучення металів у вигляді катіонів, аніонів і їхніх комплексів, так і в поєднанні з відомими способами попереднього одержання забарвлених сполук з органічним або неорганічним реагентом у розчині або на поверхні модифікованого сорбенту [30, 31]. Так, враховуючи встановлену авторами роботи [29] високу вибірковість реакції комплексоутворення Меркурію(II) з КАН, доцільно обрати спосіб концентрування з попереднім отриманням КС Hg(I)–КАОН.

Приготування вихідного розчину комплексу Hg(I)-КАОН проводили за методикою [29] наступним чином: в ряд мірних колб місткістю 25 мл послідовно вносили 0,08 – 0,11 – 0,15 – 0,19 – 0,23 – 0,26 мл розчину Hg(II) з концентрацією  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л, 11 мл ацетатного буферного розчину (рН 6,4) та аліквотні кількості розчину КАН ( $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л) відповідно: 1,25 – 1,90 – 2,50 – 3,00 – 3,75 – 4,25 мл. Потім доводили до мітки ацетатним буферним розчином з рН 6,4 та ретельно перемішували. Світлопоглинання отриманих розчинів вимірювали через 60 хв на спектрофотометрі СФ-46 у скляній кюветі з товщиною оптичного шару  $l = 3$  мм при довжині хвилі 590 нм відносно розчину «холостого» досліду.

Динамічне сорбційне концентрування здійснювали за допомогою сильноосновного органічного полімерного аніонообмінника АВ-17-8 (СІ-форма) при варіюванні наступних параметрів: діаметр зерен сорбенту різних фракцій –  $d_z$ , мм:  $0,15 \div 0,30$  –  $0,30 \div 0,40$  –  $0,40 \div 0,43$  –  $0,43 \div 0,50$ , які знаходилися у термостатованій при 20°C сорбційній колонці діаметром –  $d_k$ , мм: 4 – 6 – 8 – 10; початкова концентрація комплексу на вході в сорбційну колонку –  $C_{\text{поч}} \cdot 10^{-5}$ , моль/л: 3,2 – 4,4 – 6,0 – 7,6 – 9,2 – 10,4; маса наважки сорбенту –  $m_c$ , г: 0,05 – 0,10 – 0,15; об'ємна швидкість ( $V_{\text{об}}$ ) пропускання розчину КС через сорбційну колонку від 2,0 до 8,0 мл/хв. З метою забезпечення сталості гідродинамічних умов експерименту, при варіюванні маси наважки сорбенту, а отже й часу контакту фаз, для збереження постійного сумарного об'єму твердої фази, використовували комбіноване завантаження сорбційної колонки аніонообмінником АВ-17-8 з добавкою інертного носія (здрібнений тефлон відповідного фракційного складу).

Отримані данні опрацьовували за допомогою математичних рівнянь.

Як відомо [23, 24] побудова динамічних кривих сорбції дозволяє оцінити не тільки робочі характеристики сорбенту, але й одержати інформацію про специфіку формування адсорбційних шарів на їхній поверхні. Із цією метою отримані вихідні криві сорбції комплексу Hg(I)-КАОН іонітом АВ-17-8 у динамічному режимі (рис. 4.6).



**Рис. 4.6.** Вихідні криві сорбції комплексу Hg(I)-КАОН поверхнею АВ-17-8 ( $C_{\text{поч. Hg(II)}} = 0,15$  мг/мл;  $d_k = 4$  мм,  $m_c = 0,1$  г;  $d_s = 0,43 \div 0,50$  мм;  $V_{\text{об}}$ , мл/хв: 1 – 2; 2 – 4; 3 – 8).

При порівняльному аналізі вихідних кривих можна відмітити ідентичність їх форми, а також наявність трьох ділянок, які характеризують відповідні етапи формування адсорбційних шарів КС на поверхні аніоніту. *Ділянка I* свідчить про початок формування первинного шару на поверхні сорбенту; *ділянка II* – про завершення формування моношару; *ділянка III* – про формування більш щільного адсорбційного шару. Цей факт можна пояснити наступним чином. Основним процесом, який визначає адсорбційну взаємодію у досліджуваній системі є електростатичне притягіння негативно зарядженого комплексу позитивно зарядженою поверхнею аніоніту та утворення міцного моношару комплексу. Додаткове закріплення комплексу обумовлене гідрофобними взаємодіями між молекулами КС та фенільними радикалами матриці АВ-17-8. При цьому адсорбційний моношар КС частково гідрофобізує поверхню гранул аніоніту й імовірно розташовується переважно планарно (*ділянки I та II*). У подальшому, формування додаткових адсорбційних шарів (*ділянка III*) на гідрофобізованій поверхні, може бути пов'язано з частковою переорієнтацією молекул КС відносно поверхні сорбенту, у

наслідок чого з'являються нові адсорбційні центри, які до цього були блоковані молекулами КС.

Для виявлення індивідуальних особливостей сорбції комплексу на АВ-17-8 проведено обробку відповідних ділянок вихідних кривих, отриманих при варіюванні  $V_{об}$ ,  $d_k$ ,  $d_3$  та  $m_c$  у координатах  $Q = f(\tau_{конт.})$  та розраховані (табл. 4.5) числові значення коефіцієнтів швидкості процесу сорбції ( $B$ , мг/(г·хв)).

Таблиця 4.5

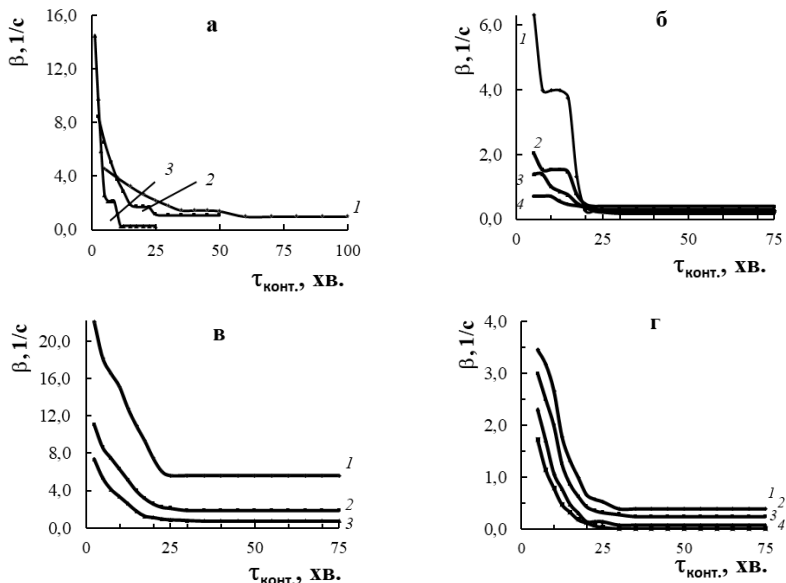
**Числові значення коефіцієнту  $B$  системи Hg(I)-КАОН – АВ-17-8**

Параметр системи		$B$ , мг/(г·хв)		
		Ділянка I	Ділянка II	Ділянка III
$V_{об}$ , мл/хв	2	0,0011	0,0007	0,0005
	4	0,0012	0,0007	0,0006
	8	0,0028	0,0012	0,0007
$d_k$ , мм	4	*	0,0019	0,0001
	6	*	0,0023	0,0007
	8	0,0015	*	0,0012
	10	0,0060	*	0,0015
$m_c$ , г	0,05	0,0059	*	0,0030
	0,10	0,0020	*	0,0009
	0,15	0,0011	*	0,0004
$d_3$ , мм	0,15÷0,30	0,0025	*	0,0005
	0,30÷0,40	0,0016	*	0,0004
	0,40÷0,43	0,0009	*	0,0001
	0,43÷0,50	0,0005	*	0,0001

\* відсутність або мала вираженість відповідної ділянки на вихідній кривій сорбції не дозволяє розрахувати коефіцієнт  $B$ .

Як видно з таблиці 4.5, малі числові значення коефіцієнта  $B$  можна пояснити як впливом структури матриці аніоніту АВ-17-8, так і впливом просторової будови комплексу Hg(I)-КАОН. Так, при формуванні адсорбційного шару зазначений вище процес переорієнтації КС відносно поверхні сорбенту, а отже й коефіцієнт

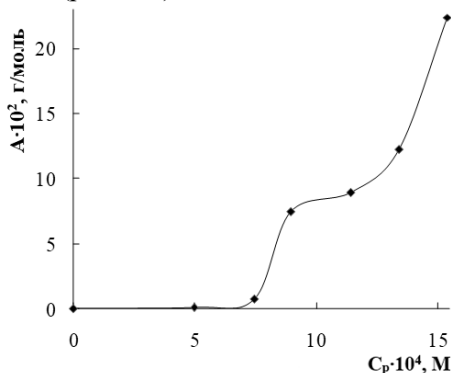
швидкості процесу сорбції, може уповільнюватися при збільшенні  $m_c$  і  $d_3$  та прискорюватися при збільшенні  $V_{об}$  і  $d_k$ . Останнє підтверджують графічні залежності коефіцієнта масообміну ( $\beta$ , 1/с) від часу контакту розчину сорбату з фазою сорбенту, які отримані при варіюванні  $m_c$ ,  $d_3$ ,  $V_{об}$  та  $d_k$  (рис. 4.7).



**Рис. 4.7.** Залежність коефіцієнта масообміну від часу контакту розчину сорбату з фазою сорбенту (**а** – при варіюванні  $V_{об}$ , мл/хв: 1 – 2; 2 – 4; 3 – 8; **б** – при варіюванні  $d_k$ , мм: 1 – 4; 2 – 6; 3 – 8; 4 – 10; **в** – при варіюванні  $m_c$ , г: 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,15; **г** – при варіюванні  $d_3$ , мм: 1 – 0,15÷0,30; 2 – 0,30÷0,40; 3 – 0,40÷0,43; 4 – 0,43÷0,50).

Як видно з рис. 4.7, на низхідних ділянках отриманих кривих спостерігається зменшення коефіцієнта масообміну з подальшою стабілізацією на протязі тривалого часу. Однак, при проведенні вилучення КС у сорбційній колонці з  $d_k = 10$  мм (крива 4 на рис. 4.7 б) та  $V_{об} = 2$  мл/хв (крива 1 на рис. 4.7 а) коефіцієнт  $\beta$  залишається сталим у широкому часовому інтервалі.

На підставі отриманих експериментальних даних побудовано ізотерму сорбції комплексу Hg(I)-КАОН аніоном АВ-17-8 у динамічному режимі (рис. 4.8).



**Рис. 4.8.** Ізотерма сорбції комплексу Hg(I)-КАОН аніоном АВ-17-8 в динамічному режимі.

За класифікацією Джайлса [25] отриману ізотерму можна віднести до S-типу, що вказує на взаємодії типу сорбат-сорбат в досліджуваній системі. Наявність на ізотермі пологої ділянки, яка переходить у невелике плато з подальшим збільшенням величини адсорбції (A), підтверджує вище наведені міркування щодо специфіки формування адсорбційних шарів при вилученні комплексу Hg(I)-КАОН аніоном АВ-17-8 у динамічному режимі та узгоджується з описаними вище процесами на відповідних ділянках вихідної кривої.

Результати проведених експериментів можна застосувати для розробки візуально-кольорометричної тест-методики визначення Меркурію(II) за допомогою індикаторних трубок, а також кількісного – з використанням методу спектроскопії дифузного відбиття.

#### **4.4. Твердофазно-спектрофотометричне визначення Mo(VI) з використанням модифікованого хлоридом 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію органічного катіоніту КУ-2-8**

Молибден є есенціальним елементом, проте високий вміст його сполук у воді та продуктах харчування може негативно впливати на здоров'я людини [32]. Отже, одним із актуальних завдань щодо контролю якості та безпеки об'єктів навколишнього середовища, зокрема харчових продуктів є визначення Mo(VI). Для визначення Молибдену(VI) часто використовують такі методи, як атомно-абсорбційні [33, 34], вольтамперометричні [35] та хромато-мас-спектроскопічні [36]. Детальне обговорення відомих методів визначення Mo(VI) висвітлено в оглядових статтях [37, 38]. Застосування даних методів потребує коштовного обладнання, висококваліфікованого персоналу, а також є складним у виконанні. Варто зазначити, що поряд із цим спектрофотометричний метод не поступається за своїми аналітичними характеристиками [39]. При цьому спектрофотометричне визначення мікрокількостей Молибдену(VI), зазвичай поєднується з попереднім екстракційним (сорбційним) концентруванням аналітичної форми або проводиться у варіанті проточно-інжекційного аналізу [40-45]. Відомо [39], що для спектрофотометричного визначення Молибдену(VI) можна застосовувати різноманітні органічні реагенти, з якими Молибден(VI) взаємодіє, зазвичай в кислому середовищі. Найбільш вивченими і описаними є гідроксилвмісні ліганди – гідроксibenзоли, триоксифлуорони, діоксихроменоло, флаваноїди та деякі інші [39, 46-48]. Однак, триоксифлуорони та похідні бензопірилію є одними з найкращих реагентів для спектрофотометричного визначення Mo(VI) [48].

Відомо, що для зниження межі визначення аналітів знаходять широке застосування методи попереднього екстракційного або сорбційного концентрування [49-52]. Уваги заслуговує твердофазна спектрофотометрія, яка дозволяє поєднати стадії розділення,

сорбційного концентрування та детектування аналітичного сигналу [53, 54].

Мета даних досліджень є встановлення оптимальних умов та аналітичних характеристик твердофазно-спектрофотометричного визначення Молібдену(VI) на поверхні органополімерного катіоніту КУ-2-8, модифікованого 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилії хлоридом (**МФДОХ**). В роботі [55] нами було детально досліджено взаємодію Мо(VI) та W(VI) з низкою 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензопірилію та показано, що МФДОХ утворює з Мо(VI) при рН 2,5 комплекс складу 1:2. Запропоновано методику спектрофотометричного визначення мікрокількостей Мо(VI) після його міцелярно-екстракційного концентрування у вигляді комплексу з МФДОХ [56]. До того ж препаративний синтез МФДОХ, який полягає в конденсації пірогалолу А з бензоїлацетоном, є простим у виконанні та проходить з помірно високими виходами [57, 58].

Розчин МФДОХ з концентрацією  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л готували розчиненням точної наважки сухого реагенту в етанолі. Вихідний розчин Мо(VI) з концентрацією  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л готували розчиненням точної наважки молібдату амонію та стандартизували комплексонометрично. Розчини з меншими концентраціями готували розведенням вихідного безпосередньо перед використанням. Для одержання модифікованого сорбенту наважку 10 г катіоніту КУ-2-8 переносили в конічну колбу місткістю 500 мл із попередньо внесеними 200 мл  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л розчину МФДОХ та проводили сорбцію у статичному режимі при рН 5,5 впродовж 60 хв. Сорбцію Мо(VI) модифікованим сорбентом вивчали в статичному та динамічному режимах, варіюючи наважку сорбенту, температуру сорбції, діаметр сорбційної колонки та зерна. Для визначення термодинамічних характеристик систем проводили сорбційне вилучення Мо(VI) модифікованим МФДОХ сорбентом КУ-2-8 за оптимальних умов у статичному режимі сорбції ( $m_c = 0,5$  г; рН 5,5;  $\tau_{\text{конт}} = 60$  хв;  $d_3 = 0,43 \div 0,50$  мм) та у динамічному режимі ( $m_c = 0,5$  г; рН 5,5;  $d_3 = 0,43 \div 0,50$  мм;  $V_{\text{об}} = 2$  мл/хв;  $d_k = 10$  мм) при варіюванні температури (293÷313 К). Побудову та обробку ізотерм сорбції, а також розрахунок

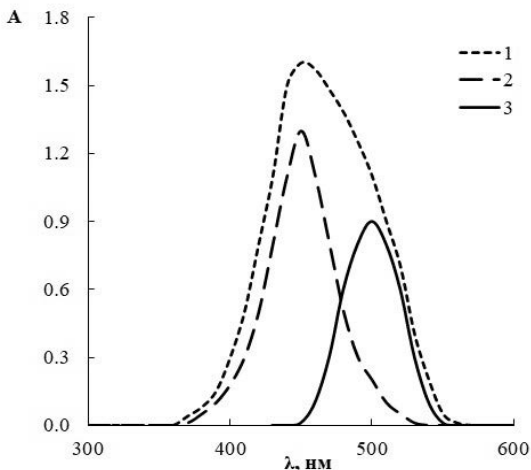
термодинамічних параметрів сорбції проводили відповідно до рекомендацій [9]. Ефективну площу сорбату розраховували за допомогою програми Marvin 5.9.1. Для реєстрації залишкової концентрації Молибдену(VI) у розчині використовували спектрофотометричне визначення із саліцилфлуороном [47].

Світлопоглинання розчинів та твердої фази вимірювали на спектрофотометрі СФ-56 (ОКБ Ломо-Спектр) у видимій області. Інтенсивність поглинання твердої фази вимірювали у кюветах з товщиною поглинаючого шару 0,1–0,5 см. Кювети заповнювалися сорбентом, а для зменшення розсіювання та зменшення світлопоглинання фону в них додавали гліцерин, та на шляху проходження світлового променя використовувався відзеркаловач, відповідно до рекомендацій описаних в роботі [59]. В якості референтного методу використовували атомно-абсорбційну спектрофотометрію з електротермічною атомізацією. Величини атомного поглинання Мо(VI) вимірювали у відповідності до рекомендацій [60] за допомогою атомно-абсорбційного спектрофотометру «Сатурн-3» з комплексом для електротермічної атомізації «Графіт-2». Кислотність середовища контролювали за допомогою іономіру И-160 з комбінованим скляним електродом. Необхідне рН створювали з використанням розведених розчинів натрій гідроксиду та сульфатної кислоти, а також універсального буферного розчину. Всі використані у роботі реактиви мали кваліфікацію х.ч.

*Побудова градувального графіку.* У мірні колби ємністю 250 мл вносили 0,8 – 1,6 – 3 – 6 – 10 – 14 – 18 – 22 мл розчину Мо(VI) з концентрацією  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, додавали по 5 мл універсального буферного розчину з рН 5,5 та розбавляли дистильованою водою до позначки. В одержані розчини кількісно вносимо по 0,5 г модифікованого сорбенту. Колби закорковували та перемішували в термостатованому апараті для струшування Water bath shaker type 357 (Mechanika prcsuzyjna, Польща) на протязі 60 хв. Сорбент відокремлювали та вимірювали його світлопоглинання в кюветах з товщиною поглинаючого шару 0,2 см відносно холостого дослідю.

*Пробопідготовка та хід аналізу.* Наважку гороху масою 5 г подрібнюють, переносять у фарфоровий тигель та озолують в муфельній печі при 500 °С. Тигель охолоджують та золу розчиняють при нагріванні в суміші 5 мл концентрованої нітратної кислоти, 1 мл пероксиду водню (50%) та 5 мл дистильованої води. В одержаний розчин додають розчин амоніаку, фільтрують через фільтр «синя стрічка». В отриманому фільтраті з використанням універсального буферного розчину створюють рН 5,5 та розбавляють дистильованою водою до 50 мл. Одержаний розчин використовують для аналізу.

Відомо [55], що у водних розчинах Молібден(VI) взаємодіє з МФДОХ у помірно кислому середовищі (рН 2,5 ÷ 3,0) з утворенням комплексів складу 1:2. Досліджені спектри світлопоглинання сполук на поверхні КУ-2-8 представлено на рис. 4.9.

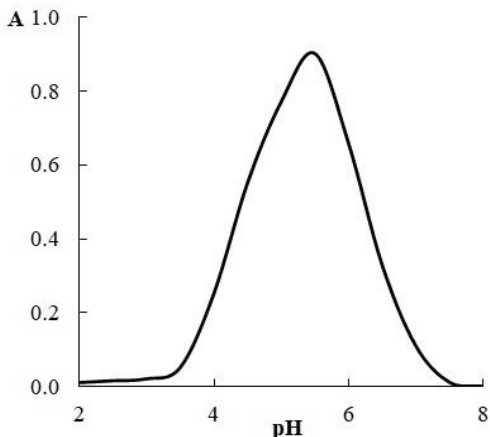


**Рис. 4.9.** Спектри світлопоглинання твердої фази: 1 – комплекс Мо(VI) з МФДОХ відносно «холостого» КУ-2-8; 2 – модифікований КУ-2-8 відносно «холостого» КУ-2-8; 3 – комплекс Мо(VI) з МФДОХ відносно модифікованого КУ-2-8:  $C_{\text{Мо(VI)}} = 3,75 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $Q_{\text{МФДОХ}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/г; рН 5,5;  $l = 0,2$  см.

Як видно з рис. 4.9, в спектрах поглинання МФДОХ, яким модифіковано поверхню КУ-2-8, спостерігається один максимум

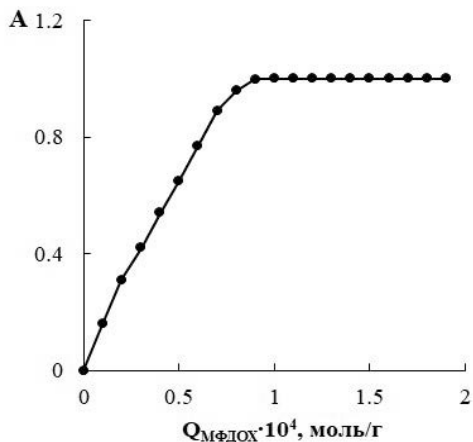
світлопоглинання при довжині хвилі 445 нм, а при вилученні Mo(VI) модифікованою поверхнею спостерігається батохромний зсув на 55 нм внаслідок взаємодії молибдену з МФДОХ. Варто відзначити, що подібні зміни в спектрах світлопоглинання спостерігаються й для водних розчинів [55], що може вказувати на тотожність хімізму взаємодії Mo(VI) з МФДОХ у розчинах та на поверхні модифікованого КУ-2-8.

При вивченні впливу рН середовища на процес комплексоутворення в досліджуваній хімічній системі встановлено, що оптимальне рН взаємодії зсувається у слабкисле середовище, а максимальне значення оптичної густини спостерігається в діапазоні рН 5÷6 (рис. 4.10).



**Рис. 4.10.** Залежність оптичної густини твердої фази від рН сорбції при вилученні Mo(VI) модифікованою МФДОХ поверхнею КУ-2-8:  $C_{\text{Mo(VI)}} = 3,75 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $Q_{\text{МФДОХ}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/г;  $l = 0,2$  см.

Досліджено вплив концентрації МФДОХ на повноту зв'язування Mo(VI) у комплекс на поверхні сорбенту та показано, що достатньою кількістю реагенту є  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/г (рис. 4.11).

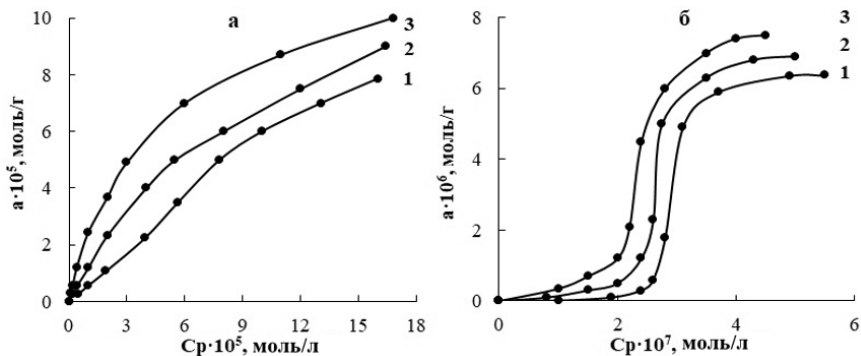


**Рис. 4.11.** Залежність оптичної густини твердої фази від концентрації МФДОХ на поверхні КУ-2-8, при вилученні Мо(VI):  $C_{\text{Mo(VI)}} = 3,75 \cdot 10^{-5}$  моль/л; рН 5,5;  $l = 0,2$  см.

Для оптимізації умов сорбційного визначення Мо(VI) модифікованим КУ-2-8 вивчали залежність ступеня сорбції (S%) при варіюванні параметрів системи: наважки сорбенту, часу контакту, діаметру зерна сорбенту, рН сорбції, діаметру сорбційної колонки та об'ємної швидкості проходження сорбату, для статичного та динамічного режимів відповідно. Максимальне вилучення Мо(VI) спостерігається при рН 5,5, наважці сорбенту 0,5 г з діаметром зерна  $0,43 \div 0,50$  мм при струшуванні 60 хв (для статичного режиму) або при швидкості 2 мл/хв із застосуванням колонки діаметром 10 мм (для динамічного режиму).

Досліджено особливості сорбційного вилучення Мо(VI) модифікованим МФДОХ іонітом КУ-2-8 у статичному та динамічному режимах, а відповідні ізотерми наведено на рис. 4.12. Усі одержані криві (рис. 4.12) мають ідентичний характер з одним вираженим плато, що вказує на формування первинного моношару комплексу Мо(VI) з МФДОХ на поверхні сорбенту за рахунок координаційних зв'язків між закріпленою молекулою МФДОХ та катіоном  $\text{MoO}_2^{2+}$ . При подальшому аналізі кривих видно, що з підвищенням температури

збільшується кількість сорбованого Mo(VI) на поверхні модифікованого іоніту.



**Рис. 4.12.** Ізотерми сорбції Mo(VI) на поверхні модифікованого КУ-2-8, які отримані при температурах: 1 – 293 К, 2 – 303 К, 3 – 313 К; а – статичний режим, б – динамічний режим.

Наведені на рис. 4.12 (а) ізотерми, отримані у статичному режимі, можна віднести до L2-типу за класифікацією Джайлса [25]. Вид кривих зберігається зі зміною температур, а величина адсорбції зростає, що вказує на переважно хемосорбційний механізм взаємодії між Mo(VI) та поверхнею модифікованого катіоніту КУ-2-8.

Слід зазначити, що проведення процесу у різних режимах виявляє деякі особливості формування адсорбційних шарів на поверхні сорбенту. Так, на початку процесу сорбції у статичному режимі молекули сорбату, ймовірно, розташовуються на поверхні сорбенту переважно планарно. При збільшенні часу контакту сорбату з сорбентом, ймовірно, відбувається часткова переорієнтація молекул сорбату відносно сорбенту з планарного до вертикального положення, що супроводжується появою нових адсорбційних центрів, які попередньо були блоковані. Ці міркування підтверджують розраховані значення граничної адсорбції (моль/г), які змінюються при варіюванні температури (293 ÷ 313 К) від  $7,8 \cdot 10^{-5}$  до  $8,4 \cdot 10^{-5}$  та від  $6,4 \cdot 10^{-6}$  до  $7,5 \cdot 10^{-6}$  для статичного та динамічного режимів концентрування відповідно. При вилученні Mo(VI) у динамічному режимі (рис. 4.12 б)

спостерігається зміна механізму сорбції, про що свідчить S-тип ізотерм та наявність взаємодій типу сорбат-сорбат, які обумовлюють менші значення сорбційної ємності.

З метою деталізації та узагальнення інформації щодо механізму сорбційного концентрування Mo(VI) на катіоніті КУ-2-8, модифікованого МФДОХ, розраховані числові значення константи адсорбційної рівноваги Ленгмюра (K) та термодинамічних параметрів (табл. 4.6).

Отримані значення вільної енергії Гіббса  $\Delta G$  у випадку статичного режиму концентрування вказують на наявність самочинного процесу, обумовленого вираженою спорідненістю сорбату до поверхні модифікованого сорбенту. Позитивні значення ентальпії  $\Delta H$  обумовлюють ендотермічний процес у системі, який більш виражений у статичному режимі, що, ймовірно, пов'язано з можливими процесами переорієнтації комплексу Mo(VI) з МФДОХ відносно поверхні КУ-2-8.

Таблиця 4.6

**Сорбційні та термодинамічні параметри системи при вилученні Mo(VI) модифікованим катіонітом КУ-2-8**

Т, К	K	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль·К)
Статичний режим				
293	$0,9 \cdot 10^4$	-22,2	32,2	185,5
303	$2,0 \cdot 10^4$	-24,9		188,4
313	$2,9 \cdot 10^4$	-26,8		189,2
Динамічний режим				
293	$7,9 \cdot 10^5$	-34,7	23,7	199,3
303	$8,9 \cdot 10^5$	-37,4		201,8
313	$9,9 \cdot 10^5$	-39,7		202,5

Необхідно відмітити, що у динамічному режимі вказаний процес переорієнтації проходить значно швидше. Це обумовлено специфікою режиму концентрування, а саме збільшенням часу контакту сорбату з поверхнею сорбенту, що сприяє утворенню більш щільного

адсорбційного шару. Наведені дані підтверджуються значеннями ентропії  $\Delta S$ , які характеризують енергетично вигідний стан у системі.

Досліджено десорбцію Mo(VI) з поверхні модифікованого катіоніту КУ-2-8. Встановлено, що при елюванні водою та розчинами сульфатної кислоти (1 моль/л) десорбція не відбувається. При використанні в якості елюенту різних об'ємів (25 - 100 мл) розчину NaOH (1 моль/л) спостерігається майже повна десорбція (до 90%) Mo(VI), що обумовлено руйнуванням поверхневого комплексу в лужному середовищі за рахунок утворення менш реакційно здатного молібдат-аніону.

Встановлено, що визначенню Mo(VI) не заважають іони лужних, лужноземельних металів та  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , а також деякі інші іони при таких співвідношеннях: 1:3400 ( $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ); 1:350 ( $I^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ); 1:30 ( $Cu^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ). Заважаючий вплив  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  можна нівелювати, маскуючи їх фторидом натрію, аскорбіною або малоновію кислотами.

В оптимальних умовах побудовано градувальний графік для твердофазно-спектрофотометричного визначення Mo(VI) після його сорбційного концентрування з використанням модифікованого сорбенту в статичному режимі, який є лінійним ( $R^2 = 0,97$ ) в широкому інтервалі концентрацій (0,15 - 4,24 мг/л) та описується рівнянням  $A = 0,248C_{Mo(VI)} + 0,0535$ . Розраховані величини межі виявлення та визначення, які відповідно становлять 0,05 та 0,15 мг/л.

Запропонований спосіб концентрування Mo(VI) покладено в основу методики його твердофазно-спектрофотометричного визначення, яку апробовано при аналізі зразку гороху (табл. 4.7).

Таблиця 4.7

### Результати твердофазно-спектрофотометричного визначення Mo(VI) в зразку гороху (n = 3; P = 0,95)

Зразок	Концентрація Mo(VI), мг/100г		RSD, %	R, %	*Концентрація Mo(VI), мг/100г		RSD, %	R, %
	Введено	Знайдено			Введено	Знайдено		
Горох	-	0,496±0,029	4,7	-	-	0,504±0,031	4,9	-
	0,5	1,002±0,061	4,9	101,2	0,5	1,009±0,064	5,1	101,0

\*Визначено методом атомно-абсорбційної спектроскопії з електротермічною атомізацією

З табл. 4.7 видно, що запропонована методика характеризується малими значеннями відносного стандартного відхилення (RSD) та високим значенням коефіцієнту повернення (R), що свідчить про її правильність. В якості референтного методу для перевірки правильності визначення Mo(VI) використовували атомно-абсорбційну спектрофотометрію з електротермічною атомізацією. Визначення проводили за умов рекомендованих в роботі [60]. Як видно, результати отримані обома методами близькі між собою, що підтверджує правильність даних та придатність розробленої методики для концентрування та визначення слідових кількостей Mo(VI).

Запропонована методика за чутливістю не поступається відомим комбінованим екстракційно-фотометричним та сорбційно-спектроскопічним методикам визначення Mo(VI).

#### **4.5. Математичне моделювання при розробці індикаторних трубок для контролю вмісту хрому в природних водах**

Останнім часом при контролі за забрудненням внутрішніх і зовнішніх водойм токсичними компонентами різної природи широке поширення одержали індикаторні трубки, заповнені твердим носієм (сорбентом), перевага яких полягає в простоті й зручності їх використання при визначенні шкідливих речовин на рівні ГПК і нижче. ІТ сполучають сорбційне концентрування з візуально-кольорометричним визначенням речовин-токсикантів, хоча існують і інші варіанти експрес-визначення [2, 3]. При розробці ІТ необхідно розглядати сорбцію-десорбцію речовин, які визначаються у динамічному режимі як багатостадійний гетерогенний процес, що включає ряд закономірностей масопереносу при обтіканні гранул сорбенту суцільною рідкою фазою аналізованого розчину з врахуванням конкретної гідродинамічної обстановки [20, 21].

Для скорочення часу при розробці тест-методів визначення різних речовин може бути успішно застосований метод математичного моделювання зазначених вище процесів. Для оптимізації сорбційних

процесів і скорочення об'єму експерименту при вивченні, наприклад, умов одержання бутадієну [61], рідиннофазного поділу сумішей дикарбонових кислот [62], адсорбції продуктів лужного розпаду цукрів, що редукують [63], використовували підходи математичного моделювання. Отримані при цьому дані дозволили вивчити вплив багатьох параметрів у широкому діапазоні їх варіювання, оптимізувати стадії сорбції як у цілому по циклу, так і на стадії регенерації, а також показати високу ефективність розроблених методів розрахунку.

Слід зазначити, що в роботах з аналізу масопереносу при йонному обміні використовують різні модельні уявлення загальної теорії масообміну [64, 65]. Масоперенос у нерухомому шарі сорбенту описують, використовуючи три основні й загальновідомі в теорії й практиці моделі: плівкову, пенетраційну й прикордонного шару. Причому перші дві моделі, які не враховують характерні особливості гідродинаміки процесу, погано узгоджуються з експериментальними даними, ніж при використанні моделі прикордонного шару [20, 21, 64, 65].

У зв'язку із цим у подальшому використана модель масопереносу на підставі уявлень теорії прикордонного шару, опис якої викладений в роботах [21, 64, 65].

Одним з високотоксичних елементів, що вимагають строгого контролю в природних і промислових водах, є Хром(VI). Необхідність експресного визначення Хрому(VI) на місці відбору проби обумовлена його здатністю адсорбуватися стінками посуду при транспортуванні аналізованої проби й частково переходити в Хром(III) у присутності відновників. Для визначення Хрому(VI) у водах використовують досить вибіркочку й чутливу реакцію з 1,5-дифенілкарбазидом (ДФК) [68]. У цій реакції дифенілкарбазид відновлює Cr(VI) до Cr(III) з утворенням окисленої форми реагенту - дифенілкарбазона, що з іонами Хрому(III) у розчинах при  $\text{pH} \approx 1$  утворить позитивно заряджений, стійкий, зі строгою стехіометрією комплекс червоно-фіолетового кольору ( $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$ ) дифенілкарбазонат Хрому(III) (ДФКАТ-Cr(III)). Відзначені хіміко-аналітичні характеристики цього

комплексу при сорбційному вилученні його з аналізованого розчину дозволяють використовувати хроматографію або твердофазну кольорометрію [4]. В якості носіїв компонентів такої хімічної системи використовують різні сорбенти, які мають (катіонообмінники й аніонообмінники), так і не мають (піни, мембрани, плівки й ін.) іонообмінних властивостей. При цьому можливі кілька варіантів участі носія в сорбційному процесі [67 – 72]. У зазначених роботах межа виявлення Хрому(VI) у природних водах на рівні  $0,002 \div 0,032$  мг/л свідчить про високу чутливість пропонованих методик, однак трудомісткість і тривалість методик аналізу знижує їх ефективність. Очевидно, що ефективність будь-якої методики хімічного аналізу пов'язана з експресністю, що, як відомо, у цілому характеризується кінетикою процесу, що лежить в основі певної методики. При вивченні кінетики процесів, що протікають у гетерогенних системах типу «твердий носій – розчин сорбату», в основному розглядають наступні фактори лімітування процесів: внутрішню дифузію, зовнішню дифузію й хімічну реакцію [70–73]. Вплив того або іншого параметра в зазначених роботах досліджували як експериментальними, так і теоретичними методами з використанням математичного моделювання.

Раніше нами показана перспективність застосування сульфокатіонообмінника КУ-2-8 як сорбенту для вилучення комплексу ДФКАТ-Сr(III) з метою визначення Хрому(VI) у природних водах [74]. При цьому вилучення комплексу з аналізованого розчину й закріплення на поверхні КУ-2-8 сприяє підвищенню його стійкості в часі. Причому найбільшу стійкість адсорбуємий комплекс (більше тижня) має при температурі  $+5$  °С. При цьому частка комплексу, що розклався, не перевищує 30% [75]. Аналіз літературних даних по вивченню закономірностей динаміки сорбції показав, що для системи ДФКАТ-Сr(III) — КУ-2-8 раніше не використовували метод математичного моделювання процесів, що протікають у зазначеній системі.

Виходячи з вищевикладеного, метою подальших досліджень є вивчення динаміки сорбції комплексу ДФКАТ-Сr(III)

сильнокислотним катіонообмінником КУ-2-8 і побудова математичної моделі, що адекватно відображає процеси, що протікають у досліджуваній системі, з наступним наданням рекомендацій із практичної реалізації експресної методики для визначення Хрому(VI) у природних водах у варіанті індикаторної трубки.

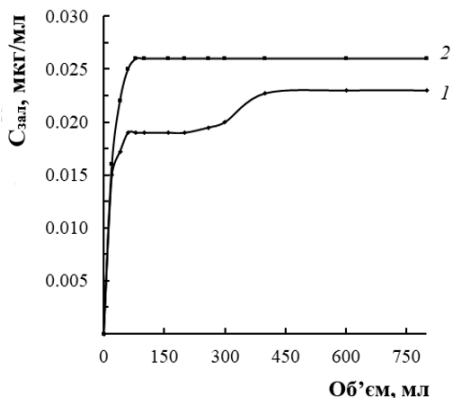
У роботі використовували катіонообмінник КУ-2-8 з діаметром зерен ( $d_z$ )  $0,43 \div 0,50$  мм, масою ( $m_c$ ) 0,50 г, який поміщали в скляні трубки (колонки) з діаметром ( $d_k$ ) 1,00 см. Через шар сорбенту при температурі  $18 \div 20$  °С пропускали водний розчин комплексу ДФКАТ-Cr(III), попередньо отриманий за методикою [68], з початковою концентрацією ( $C_{\text{поч Cr(VI)}}$ ) 0,10 мкг/мл. На протязі усього експерименту дотримувалися ламінарного режиму протікання рідини в межах об'ємних швидкостей ( $V_{\text{об}}$ ) від 0,30 до 16,00 мл/хв. Залишкову концентрацію ( $C_{\text{зал}}$ ) комплексу ДФКАТ-Cr(III) в елюаті на виході із колонки контролювали спектрофотометрично [66].

Необхідно зазначити, що отримана на початковому етапі дослідження ізотерма сорбції ДФКАТ-Cr(III) на КУ-2-8 по класифікації Джайлса [25] відноситься до L(3)-типу, і дозволяє стверджувати про утворення як моно-, так і полішарів на поверхні катіонообмінника.

У результаті проведених експериментів при варіюванні об'ємної швидкості пропускання розчину комплексу через сорбент від 0,30 до 16,00 мл/хв отримано два типи динамічних кривих – із двома й одним плато, що узгоджується з відзначеним вище типом ізотерми сорбції. Перший тип кривих реалізується в інтервалі  $V_{\text{об}} = 0,30 \div 6,00$  мл/хв, а другий –  $V_{\text{об}} = 8,00 \div 16,00$  мл/хв. На рис. 4.13 (криві 1, 2) представлені типові криві при фіксованому значенні  $V_{\text{об}}$ .

Перше плато (крива 1) свідчить про початок формування міцного моношару сорбованого комплексу на катіонообміннику за рахунок сил кулоновського притягання між його позитивним зарядом і негативно зарядженою поверхнею КУ-2-8. Додаткове закріплення комплексу обумовлено гідрофобними взаємодіями між фенільними радикалами молекул ДФКАТ-Cr(III) і фенільними, а можливо й вінільними радикалами стіролдивинілбензольної матриці КУ-2-8. При цьому

адсорбційний моношар комплексу частково гідрофобізує поверхню гранул катіонообмінника.

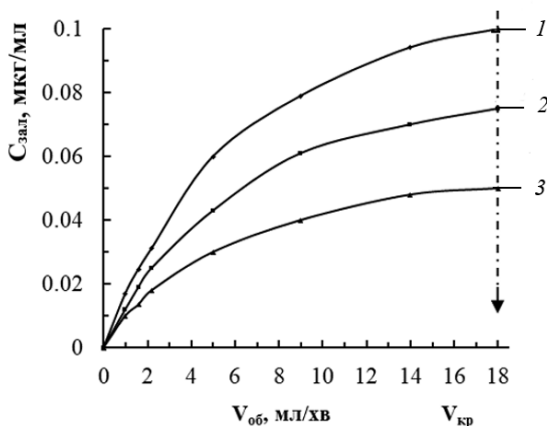


**Рис. 4.13.** Динаміка сорбції комплексу ДФКАТ-Сr(III) на катіонообміннику КУ-2-8 ( $d_k = 1,00$  см;  $m_c = 0,50$  г;  $C_{\text{поч}} = 0,10$  мкг/мл;  $V_{\text{об}}$ , мл/хв: 1 – 6,00; 2 – 10,00).

Формування наступних адсорбційних полішарів комплексу на гідрофобізованої поверхні, про що свідчить друге плато, можливо переважно за рахунок гідрофобних взаємодій, які є результатом слабких сил електростатичної природи. До другого типу відносяться криві з одним тривалим плато (рис. 4.13, крива 2), отримані при об'ємних швидкостях  $V_{\text{об}} = 8,00 \div 16,00$  мл/хв, і характеризуються формуванням міцного первинного моношару практично по всій висоті шару сорбенту. Полішари не утворюються, тому що при зазначених значеннях  $V_{\text{об}}$  слабкودیючі гідрофобні сили не здатні втримувати додаткові адсорбційні шари комплексу. Про це свідчить і первинний ріст  $c_{\text{зал}}$  на виході зі колонки по мірі збільшення об'єму розчину комплексу [76].

При аналізі отриманих динамічних кривих і їхній математичній обробці встановлена лінійна, так звана критична об'ємна швидкість ( $V_{\text{кр}}$ ) пропущення розчину ДФКАТ-Сr(III) через нерухомий шар КУ-2-8, рівна 18,00 мл/хв, вище якої повністю виключається формування адсорбційних полішарів [77]. Графічна залежність на

рис. 4.14 показує незмінне значення знайденої  $V_{кр}$  при різних концентраціях сорбуемого комплексу.



**Рис. 4.14.** Залежність залишкової концентрації комплексу ДФКАТ-Сr(III) від об'ємної швидкості пропущення його розчину через шар катіонообмінника КУ-2-8 ( $d_k = 1,00$  см;  $m_c = 0,50$  г;  $c_{поч}$ , мкг/мл: 1 – 0,10; 2 – 0,75; 3 – 0,05).

Варто зазначити, що запропонована в даній роботі математична модель дозволяє використовувати її й при менших  $V_{об}$  з урахуванням відносного відхилення (погрішності) теоретичних даних від експериментальних. Так, наприклад, при  $V_{об} = 8,00 \div 14,00$  мл/хв відносна погрішність становить 3-20 %, а при  $V_{об} 16,00$  мл/хв – 1-2 %. Таким чином, при лінійних швидкостях, близьких або рівних  $V_{кр}$  результати, отримані при використанні класичних прийомів математичного моделювання процесів сорбції, що протікають за іонообмінним механізмом в нерухомих шарах сорбенту, найбільш адекватні експериментальним даним. На наступному етапі вивчені деякі гідродинамічні, масообмінні й кінетичні закономірності сорбції комплексу ДФКАТ-Сr(III), а саме вплив різних концентрацій розчину комплексу ( $c_{поч} = 0,10 \div 0,25$  мкг/мл), часу контакту фаз ( $\tau_{конт} = 0,2 \div 1,0$  хв) при варіюванні маси наважки КУ-2-8 ( $m_c = 0,50 \div 3,00$  г). Відомо, що при використанні методів

математичного моделювання одним з важливих характеристичних параметрів гетерогенних систем є коефіцієнт масообміну ( $\beta$ ). Зазначений коефіцієнт розрахований для досліджуваної системи з виведеного нами раніше рівняння виду:  $\beta = 4,2505 \cdot 10^{-3} + 1,7218 \cdot \text{Re}^{0,3632}$  (Re - критерій Рейнольдса) [76].

Для математичного опису динаміки сорбції в досліджуваній нами гетерогенній системі ДФКАТ-Сr(III) — КУ-2-8 використана знакова модель, наведена в роботах [64, 65] і складається з:

– рівняння матеріального балансу з використанням коефіцієнта поздовжньої дифузії

$$\frac{\partial C_{\text{зал}}}{\partial \tau} + V_{\text{об}} \frac{\partial C_{\text{зал}}}{\partial x} + \frac{\partial \bar{c}}{\partial \tau} = D_L \frac{\partial^2 C_{\text{зал}}}{\partial x^2}, \quad (4.4)$$

– рівняння кінетики сорбції  $\frac{\partial \bar{c}}{\partial \tau} = \beta(C_{\text{зал}} - C^*)$ , (4.5)

– рівняння ізотерми сорбції  $\bar{c} = \frac{C^*}{a + bC^*}$ , (4.6)

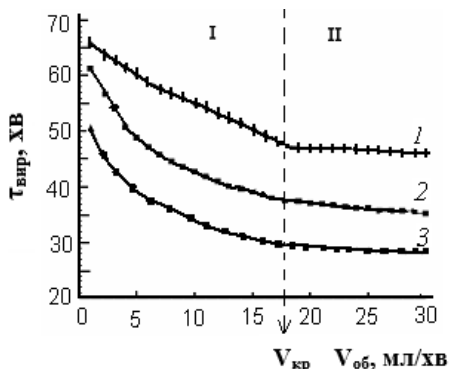
– початкові й граничні умови, необхідні для рішення системи рівнянь (4.4) – (4.6):

$$\left. \begin{aligned} \tau = 0: C_{\text{зал}} &= C_{\text{поч}}; \bar{c} = 0; \\ x = 0: C_{\text{зал}} &= C_{\text{поч}}; \\ x = \infty: C_{\text{зал}} &= 0 \end{aligned} \right\}, \quad (4.7)$$

де  $C_{\text{зал}}$  – залишкова концентрація комплексу ДФКАТ-Сr(III) у розчині;  $\bar{c}$  – концентрація комплексу ДФКАТ-Сr(III) в фазі катіоніту КУ-2-8;  $C^*$  – рівноважна концентрація комплексу ДФКАТ-Сr(III) на границі зерно катіонообмінника – розчин;  $C_{\text{поч}}$  – початкова концентрація комплексу ДФКАТ-Сr(III) у розчині;  $D_L$  - коефіцієнт поздовжньої дифузії;  $\tau$  – тривалість сорбції;  $V_{\text{об}}$  – об'ємна швидкість потоку рідкої фази;  $x$  - координата;  $\beta$  – коефіцієнт масообміну;  $a, b$  – константи, які визначаються експериментально.

Рішення рівнянь з врахуванням початкових і граничних умов виконано із застосуванням неявної різницевої схеми представленої в роботах [64, 65], і дозволило вивчити вплив різних параметрів ( $V_{\text{об}}$ ,  $C_{\text{поч}}$ ,  $\beta$ ,  $D_L$ ,  $d_k$ ,  $m_c$ ) на сорбційне вилучення комплексу ДФКАТ-Сr(III) сорбентом КУ-2-8. Як відомо, одним з визначальних факторів ефективності динамічної сорбції є момент досягнення рівноваги в

системі. Варіюванням зазначених вище параметрів отримано ряд залежностей часу вирівнювання  $C_{\text{зал}}$  від  $V_{\text{об}}$  з різною масою в колонках різного діаметра, графічне зображення яких наведено на рис. 4.15, 4.16. Під часом вирівнювання ( $\tau_{\text{вир}}$ ) розуміється час досягнення рівності залишкової й початкової концентрацій ДФКАТ-Сг(III) з врахуванням можливої експериментальної погрішності, що не повинна перевищувати 5%, тобто  $C_{\text{зал}} = 0,95 \cdot C_{\text{поч}}$ .

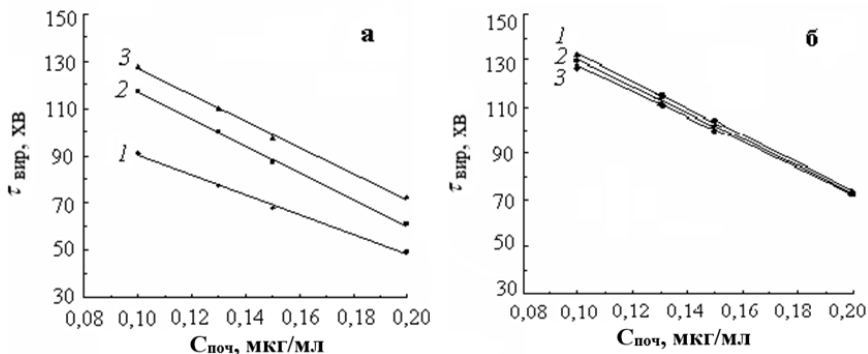


**Рис. 4.15.** Залежність часу вирівнювання залишкової концентрації комплексу ДФКАТ-Сг(III) від об'ємної швидкості пропускання його розчину через шар катіонообмінника КУ-2-8 ( $d_k$ , см: 1 – 1,00; 2 – 0,50; 3 – 0,25;  $m_c = 0,50$  г;  $C_{\text{поч}} = 0,10$  мкг/мл).

Як можна побачити з рис. 4.15, незалежно від величини  $d_k$  у діапазоні значень  $V_{\text{об}} = 2,00 \div 18,00$  мл/хв спостерігається зменшення  $\tau_{\text{вир}}$  (ділянка I), а при досягненні  $V_{\text{кр}} = 18,00$  мл/хв і подальшому збільшенні об'ємної швидкості (ділянка II)  $\tau_{\text{вир}}$  практично не змінюється. Це ще раз підтверджує факт формування тільки поверхневих моношарів комплексу по всьому шарі сорбенту.

На рис. 4.16, для прикладу представлені графічні залежності  $\tau_{\text{вир}}$  від початкової концентрації ДФКАТ-Сг(III) при постійному значенні  $m_c$  і варіюванні  $d_k$  (рис. 4.16 а), а також постійному значенню  $d_k$  і варіюванні  $m_c$  (рис. 4.16 б). Як видно з рис. 4.16 (а), збільшення  $C_{\text{поч}}$  приводить до зменшення значень  $\tau_{\text{вир}}$  при всіх досліджуваних  $d_k$ . Аналогічна закономірність зберігається й у випадку фіксованого

діаметра колонки й різних  $m_c$ , однак внесок останньої несуттєвий. Відзначена особливість дозволяє зробити висновок про більш значний вплив  $d_k$  на масообмінний процес, ніж маси сорбенту. Цей факт підтверджують і експериментальні дані, отримані при вивченні впливу  $m_c$  і  $d_k$  на сорбційне вилучення комплексу катіонообмінником КУ-2-8. Так, при варіюванні наважки сорбенту в діапазоні від 0,50 г до 3,00 г і діаметрі колонки в інтервалі 0,40÷1,00 см  $\tau_{\text{вир}}$  у першому випадку становило 15÷20 хв, а в другому – 30÷130 хв [74].



**Рис. 4.16.** Залежність часу вирівнювання залишкової концентраціїДФКАТ-Сr(III) від початкової концентрації комплексу при постійній масі сорбенту 1,00 г і діаметрах сорбційних колонок: 1 – 0,25 см; 2 – 0,50 см; 3 (а) – 1,00 см; постійному діаметрі сорбційної колонки 1,00 см та наважки сорбенту: 1 – 0,25 г; 2 – 0,50 г; 3 (б) – 1,00 г.

Математична обробка залежностей, наведених на рис. 4.16, що показують вплив  $m_c$ ,  $d_k$  і  $C_{\text{поч}}$  на момент встановлення динамічної рівноваги в системі, відповідно до рівності  $C_{\text{зал}} = 0,95 \cdot C_{\text{поч}}$ , дозволила одержати наступні рівняння (4.8-4.10):

$$\tau_{\text{вир}} = e + f \ln d_k + g m_c, \quad (4.8)$$

$$\tau_{\text{вир}} = e + f C_{\text{поч}} + g m_c, \quad (4.9)$$

$$\tau_{\text{вир}} = e + f C_{\text{поч}} + g / d_k, \quad (4.10)$$

де  $e, f, g$  - коефіцієнти, числові значення яких наведені в табл. 4.8 – 4.10. Розходження експериментальних значень і отриманих розрахунковим шляхом становить 10–15%. Високі значення

коефіцієнтів кореляцій ( $r^2$ ) для наведених рівнянь однозначно свідчать про високий ступінь їхньої адекватності розглянутим залежностям, отриманим по запропонованій вище математичній моделі.

Таблиця 4.8

**Числові значення коефіцієнтів, що входять в рівняння (4.8), при фіксованих значеннях  $C_{\text{поч}}$  (мкг/мл)**

Коефіцієнт	0,10	0,13	0,15	0,20
$e$	136,1943	124,0803	100,1502	73,4112
$f$	38,7804	28,3367	23,6763	16,8153
$g$	-2,4079	-2,7300	-2,8922	-0,8190
$r^2$	0,8891	0,9982	0,9816	0,9993

Таблиця 4.9

**Числові значення коефіцієнтів, що входять в рівняння (4.9), при фіксованих значеннях  $d_k$  (см)**

Коефіцієнт	0,25	0,50	1,00
$e$	109,7343	175,8788	189,6944
$f$	-297,3279	-563,2157	-569,5588
$g$	-0,0906	-2,8166	-4,4239
$r^2$	0,9932	0,9984	0,9976

Таблиця 4.10

**Числові значення коефіцієнтів, що входять в рівняння (4.10), при фіксованих значеннях  $m_c$  (г)**

Коефіцієнт	0,25	0,50	1,00
$e$	191,9764	192,2051	185,7095
$f$	-545,1245	-535,1928	-509,5629
$g$	-9,8417	-10,3896	-10,1259
$r^2$	0,9865	0,9897	0,9863

Таким чином, з метою розробки індикаторних трубок типу «твердий носій - розчин сорбата» на прикладі вивчення динаміки сорбції комплексу ДФКАТ-Сr(III) катіонообмінником КУ-2-8 отримано ряд

експериментальних даних, на основі яких побудована математична модель індикаторних трубок, що враховує особливості протікання гетерогенних процесів у хімічних системах подібного типу. Розроблений тип ІТ дозволяє визначати Хром(VI) на рівні ГПК і нижче з використанням різних способів індикації аналітичного сигналу: твердофазно-спектрофотометрично та візуально-кольориметрично й лінійно-колористично. В останньому випадку оптимальна швидкість пропускання розчину комплексу завжди повинна бути не менш ніж критична об'ємна швидкість. Причому, як впливає з експериментальних даних, істотний вплив надає діаметр ІТ. У всіх варіантах використання ІТ об'єм аналізованого розчину сорбату становить 300÷500 мл. Експериментальні дані апробовані на модельних розчинах, склад яких відповідає природним поверхневим водам [78]. При цьому на стадії пробопідготовки, що включає одержання у відібраній пробі природної води комплексу ДФКАТ-Сr(III) у присутності суми максимально можливих концентрацій більше десяти катіонів і п'яти аніонів спостерігається незначний вплив на фотометричну реакцію тільки іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$ . Що ж стосується вилучення отриманого комплексу з аналізованої проби води в оптимальному режимі роботи індикаторної трубки, то при цьому не спостерігається помітної зміни форми й кількісних характеристик вихідних динамічних кривих сорбції. Можливі невеликі зміни в кінетиці формування моношару комплексу на поверхні КУ-2-8.

Слід зазначити, що отримана математична модель дозволяє враховувати як хіміко-аналітичні й сорбційні властивості подібних гетерогенних систем, так і пояснювати залежність метрологічних характеристик результатів аналізу від швидкості процесів, що супроводжують вилучення сорбату з аналізованого розчину в ІТ. У цілому використання підходів математичного моделювання дозволяє розрахунковим шляхом оптимізувати сорбційні процеси вилучення того або іншого компонента з розчину, а також істотно скоротити об'єм експериментальної роботи й час впровадження результатів розробки з урахуванням конструкційних особливостей розроблювальних ІТ при варіюванні таких параметрів, як  $C_{\text{поч}}$ ,  $d_k$ ,  $d_3$ ,  $m_c$ ,  $V_{\text{об}}$ .

#### 4.6. Індикаторна трубка для сорбційно-спектроскопічного і тест-визначення Хрому(VI) з кармоозином у стічних водах

Існує необхідність у тест-методах (ТМ), заснованих на застосуванні аналітичних реакцій і реагентів у формах, що забезпечують одержання візуально спостережуваного або легко вимірюваного аналітичного сигналу [79, 3].

При розробці нових способів і прийомів визначення речовин токсикантів у природних, промислових і технологічних водних об'єктах одним з важливих етапів роботи є дослідження впливу супутніх іонів на реакції виявлення цільового компонента. У практиці ТМ аналізу вод різних категорій широко використовують органічні реагенти, що дозволяють одержувати забарвлені продукти взаємодії для їх наступного використання як аналітичні форми [3]. Однак більшість використовуваних реагентів для визначення Хрому(VI) недостатньо селективні [39]. Авторами [80] була почата спроба використання 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолу-1 (кармоазин, КАН) як редокс-реагент на хром(VI), однак дана окислювально-відновна реакція не одержала широкого практичного застосування в аналітичній хімії з причин її невисокої чутливості, а також у силу недостатньої вивченості її механізму і хіміко-аналітичних властивостей відповідних продуктів реакції. Проте, дана реакція є високоселективною стосовно деяких іонів металів у вищих ступенях окислювання, що обумовлено окислювально-відновним механізмом взаємодії компонентів редокс-системи. Раніше нами було показано, що КАН не взаємодіє з певними р- і d- елементами ( $Pb^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) при різних співвідношеннях реагуючих компонентів у широкому інтервалі рН і температур, а також знайдений діапазон потенціалів 900-1750 мВ, у межах якого можливі окислювально-відновні реакції редокс-пар деяких іонів металів з КАН [18, 19, 81]. Встановлено [18], що Хром(VI) у кислому середовищі (рН 2) утворить з КАН негативно заряджений комплекс червоно-фіолетового кольору - кармоазонат хрому(III) (КАТ-Cr(III)) складу Cr(III):КАН = 1:3. Останній може бути

рекомендований як аналітичну форму при розробці індикаторних трубок, заповнених твердим носієм (сорбентом), що працюють у динамічному режимі.

Переваги ІТ полягають в простоті і зручності їх застосування для концентрування і твердофазно-фотометричного визначення речовин-токсикантів. Такого роду ІТ дозволяють виконувати як аналіз газоповітряних середовищ, так і водних об'єктів навколишнього середовища, промислових технологічних розчинів і викидів виробництв у позалабораторних умовах [3, 84]. Так, в роботі [83] запропонована ІТ на основі катіоніта КУ-2-8 для сорбційно-спектроскопічного і візуально-кольорометричного визначення Хрому(VI) у водах різних категорій у виді комплексу дифенілкарбазонату хрому(III). Запропонована методика відрізняється високою чутливістю визначення, але є малоселективною. Враховуючи вищевикладене, селективність може бути досягнута при використанні КАН як органічного реагенту для визначення Хрому(VI) у високомінералізованих і стічних водах.

У свою чергу, одним з важливих етапів розробки подібних тест-систем є оптимізація параметрів ІТ і вивчення впливу сольового фону досліджуваних розчинів на реєструємий аналітичний сигнал [84, 24]. Після динамічного сорбційного вилучення токсикантів із проб вод різних категорій одержують тверді концентрати, придатні для тривалого збереження, транспортування й аналізу як у лабораторних, так і в польових умовах [24]. Серед існуючого арсеналу методів аналітичної хімії варто виділити методи спектроскопії дифузного відбиття і кольорометрії (**КМ**), а використання підходів останньої також дозволяє розробляти тест-шкали для напівкількісного аналізу [3, 85, 86].

Водні розчини комплексу КАТ–Cr(III) одержували відповідно до методик, приведеним у [84], с початковою концентрацією ( $C_{\text{поч. Cr(VI)}}$ ) Хрому(VI) в інтервалі від 0,1 до 0,7 мкг/мл. Модельні розчини, що містять іони Cr(VI) і супутні неорганічні іони в концентраціях, характерних для стічних вод, готували відповідно до рекомендацій [84, 78]. Вихідний розчин кармоазина ( $1 \cdot 10^{-3}$  М,  $\lambda_{\text{макс}} = 520$  нм) готували

шляхом розчинення наважок барвника в дистильованій воді. Використовувані реактиви мали кваліфікацію не нижче «ч. д. а.».

Як сорбент використовували аніонообмінник АВ-17-8 (Cl<sup>-</sup> форма) з діаметром зерен ( $d_z$ ) від 0,40 до 0,60 мм різних фракцій, масою ( $m_c$ ) 0,1 – 0,3 – 0,5 г, які поміщали в скляні трубки (сорбційні колонки) із внутрішнім діаметром ( $d_k$ ) 6,0 – 8,0 – 10,0 мм. Через шар сорбенту при температурі навколишнього середовища 18÷20°C пропускали водні розчини комплексу з заданими концентраціями  $C_{\text{поч. Cr(VI)}}$ . Об'ємна швидкість пропущення розчину комплексу ( $V_{\text{об}}$ ) при максимальному концентруванні у фазі сорбенту складала 6,0 мл/хв. Залишкову концентрацію ( $C_{\text{зал}}$ ) Хрому(VI) у розчині визначали спектрофотометрично при  $\lambda_{\text{макс}} = 620$  нм в кюветах з товщиною поглинаючого шару  $l = 0,5$  см відносно розчину порівняння.

Спектри дифузійного відбиття отриманих концентратів реєстрували на спектрофотометрі СФ-56 в діапазоні довжин хвиль 380÷780 нм. Координати кольору і кольориметричні функції (**КФ**) концентратів:  $\Delta E$  – функція повного колірнього розрізнення;  $\Delta S$  – колірне розрізнення по насиченості;  $\Delta T$  – розходження по колірному тону – розраховували на основі зареєстрованих спектрів СДВ за допомогою спектрофотометра, а результуючий колір ( $M$ ) згідно рівняння  $M = xX + yY + zZ$  та  $M = rR + gG + bB$ , де  $x, y, z$  та  $r, g, b$  – координати кольоровості;  $X, Y, Z$  та  $R, G, B$  – координати кольору в системах XYZ і RGB, відповідно.

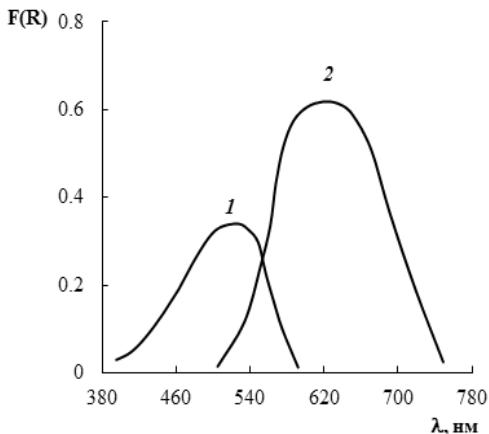
Кислотність середовища контролювали за допомогою скляного електрода ЭСЛ-63-07 в парі з хлоридсрібним електродом порівняння ЭВЛ-1М3 на іонімірі И-160.

При створенні кольориметричних шкал використовували підходи системи RGB, у якій вимір кольору  $M$  полягає у визначенні трьох координат кольоровості  $r, g, b$ , що показують тотожність вражень, викликаних цим кольором і сумішшю випромінювань RGB. Для імітації кольору досліджуваного зразка використовували графічний редактор Paint.

Раніше [84] встановлено, що кармоазонат хрому(III) вилучається аніонітом АВ-17-8 з водних розчинів, забарвлюючи поверхню

сорбенту в різні відтінки червоно-фіолетового кольору, що може бути покладене в основу розробки методик визначення Хрому(VI) у двох варіантах реєстрування аналітичного сигналу: візуально за допомогою тест-шкали і інструментально - методами СДВ або КМ.

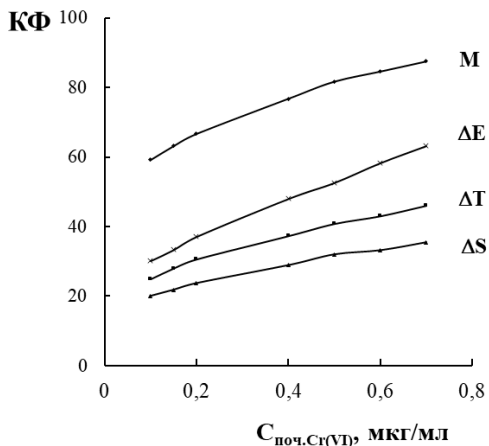
Спектри дифузного відбиття КАН і комплексу, закріпленого на поверхні АВ-17-8, приведені на рис. 4.17.



**Рис. 4.17.** Спектри дифузного відбиття КАН – АВ-17-8 (1) і концентрату КАТ-Сr(III) – АВ-17-8 (2).

Як видно з рис. 4.17, у спектрі дифузного відбиття системи КАН – АВ-17-8 присутня смуга середньої інтенсивності з максимумом при 520 нм, що пов'язано з поглинанням КАН, а для сорбованого комплексу КАТ-Сr(III) широка і досить інтенсивна смуга при 620 нм.

На підставі зареєстрованих електронних спектрів дифузного відбиття розраховані КФ зразків отриманих концентратів КАТ-Сr(III) – АВ-17-8 і їхня зміна в залежності від  $C_{\text{поч}}$  Хрому(VI) (рис. 4.18).



**Рис. 4.18.** Зміна величин кольориметричних функцій концентратів КАТ-Cr(III) – АВ-17-8 в залежності від  $C_{\text{поч. Cr(VI)}}$

Порівняльний аналіз форм і ходу отриманих кривих (рис. 4.18) свідчить про ідентичність механізму формування адсорбційних шарів на поверхні аніоніту у всьому інтервалі досліджуваних концентрацій. Плавна зміна результуючого параметру М в залежності від концентрації адсорбованого комплексу пов'язано зі сталістю колірному тону ( $\Delta T$ ) зразків і дозволяє використовувати їх для побудови тест-шкал. На підставі отриманих даних побудований ряд значимості КФ, що впливають на формування результуючого кольору концентратів:  $\Delta E > \Delta T > \Delta S$ . З найбільш значимих функцій для представленого ряду, а саме повне колірне розрізнення  $\Delta E$ , з дотриманням умови  $\Delta E \geq 10$  враховували при розробці тест-шкал для експрес-визначення Хрому(VI) [3].

Необхідно зазначити, що тест-визначення речовин у польових умовах у варіанті ІТ вимагає підбору таких експлуатаційних параметрів, при яких момент досягнення динамічної рівноваги в системі буде наставати за короткий проміжок часу [24, 50]. Встановлено, що при  $d_k = 8 - 6$  мм,  $m_c = 0,3 - 0,1$  г;  $d_3 = 0,40 \div 0,43$  і  $0,50 \div 0,60$  мм не дотримується сталість гідродинамічного режиму в ІТ,

а найбільш широкий діапазон визначаємих концентрацій (0,1 ÷ 0,7 мкг/мл) спостерігається при  $d_k = 10$  мм,  $m_c = 0,5$  г,  $d_3 = 0,43 \div 0,50$  мм і  $V_{об} = 6,0$  мл/хв. Величина функції Гуревича-Кубелки-Мунка ( $F(R)$ ) концентратів КАТ-Cr(III) – АВ-17-8 лінійно залежить від концентрації ( $C_{поч.Cr(VI)}$ ). Градувальний графік для визначення Cr(VI) у виді комплексу КАТ-Cr(III) після його сорбційного концентрування описується рівнянням  $F(R) = 0,8164 \cdot C_{поч} + 0,0604$  ( $R^2 = 0,993$ ), а мінімальна межа кількісного визначення складає 0,1 мкг/мл.

Вивчено вплив супутніх Хрому(VI) неорганічних іонів на його визначення методами СДВ і КМ. Показано, що визначенню не заважає присутність у воді іонів (мг/л):  $K^+ - 950$ ;  $Na^+ - 900$ ;  $Ca^{2+} - 60$ ;  $Mg^{2+} - 36$ ;  $Fe^{3+} - 14$ ;  $Cr^{3+} - 110$ ;  $Pb^{2+} - 29$ ;  $Mn^{2+} - 25$ ;  $Ni^{2+} - 30$ ;  $Zn^{2+} - 35$ ;  $Cu^{2+} - 23$ ;  $Co^{2+} - 26$ ;  $Cd^{2+} - 32$ ;  $Cl^- - 90$ ;  $NO_3^- - 24$ ;  $SO_4^{2-} - 90$ .

Правильність запропонованих методик перевірена при аналізі модельних розчинів, що містять відповідні неорганічні іони (табл. 4.11).

Таблиця 4.11

**Результати визначення Хрому(VI)  
у модельних розчинах стічних вод (n = 5; P = 0,95)**

Введено Cr(VI), мг/л	Візуально (тест-метод)		Спектроскопія дифузного відбиття		Кольорометрія	
	Знайдено Cr(VI), мг/л $x \pm \Delta x$	$s_r$ , %	Знайдено Cr(VI), мг/л $x \pm \Delta x$	$s_r$ , %	Знайдено Cr(VI), мг/л $x \pm \Delta x$	$s_r$ , %
0,43	0,50±0,07	11,3	0,428±0,024	4,5	0,431±0,024	4,5
0,60	0,55±0,09	13,2	0,582±0,024	3,3	0,595±0,031	4,4
1,50	1,45±0,27	14,9	1,504±0,029	1,5	1,506±0,039	2,1

Відомо, що при використанні тест-систем для експрес-визначення речовин відносно стандартне відхилення ( $s_r$ ) може досягати 20÷40% [79, 3]. У нашому випадку, при візуальному

детектуванні аналітичного сигналу величина  $s_r$  не перевищує 15%, а при використанні методів СДВ і КМ – 4,5%. Аналіз даних, приведених у табл. 4.11, дозволяє стверджувати, що запропоновані методики визначення Хрому(VI) характеризуються гарною відтворюваністю і вільні від систематичних погрешностей.

Розроблені методики апробовані при аналізі стічних вод гальванопідприємств (табл. 4.12).

Таблиця 4.12

**Визначення Хрому(VI) у промислових водах після його концентрування за допомогою індикаторної трубки (n = 5; P = 0,95)**

Об'єкт аналізу	Метод визначення		Знайдено Cr(VI), мг/мл $x \pm \Delta x$	$s_r$ , %
Розчин електроліту (після 1000-ого розведення)	Пропонований	ТМ	75,3±4,85	5,2
		СДВ	80,8±1,79	1,7
		КМ	81,1±2,01	2,0
	ААС		81,9±1,15	1,1
Стічна вода (першої промивної ванни гальваностокую) (після 1000-ого розведення)	Пропонований	ТМ	3,7±0,43	9,3
		СДВ	5,2±0,36	4,9
		КМ	5,3±0,29	4,5
	ААС		5,9±0,19	2,5

Як референтний метод визначення концентрації Хрому(VI) використовували атомно-абсорбційну спектроскопію (ААС). За даними табл. 4.12 можна стверджувати про правильність і прийнятну відтворюваність розроблених методик. Отримані результати досліджень покладені в основу нижче приведених візуально-тестової і сорбційно-спектроскопічних (з використанням методів СДВ і КМ) методик визначення Хрому(VI) у стічних водах гальванопідприємств.

*Підготовка проби до аналізу.* Аналізовану пробу води об'ємом 250 мл попередньо пропускають через паперовий фільтр для видалення великих часток, а потім через шар катіоніта (наприклад, КУ-2-8) для вилучення катіонів, що заважають. До отриманого

фільтрату додають 10 мл розчину кармоазина ( $1 \cdot 10^{-3}$  М), підкисляють сульфатною кислотою до рН 2 і нагрівають отриманий розчин на водяній лазні протягом 10-15 хв. Після охолодження розчину його пропускають через індикаторну трубку з аніонітом АВ-17-8 у СІ-формі зі швидкістю 6,0 мл/хв. Отриманий концентрат використовують для напівкількісного (за допомогою тест-шкали) або кількісного (методами СДВ або кольорометрії) визначення Хрому(VI).

*Побудова тест-шкали і градуувального графіка для визначення Хрому(VI) методами СДВ або кольорометрії.* У ряд колб ємністю 100 мл послідовно вносять 0,10 – 1,50 – 0,20 – 0,40 – 0,50 – 0,60 – 0,70 мл робочого розчину Хрому(VI) (100 мкг/мл), 4,00 мл розчину кармоазина (502 мг/л). Розчином сульфатної кислоти доводять значення рН до 2 і розбавляють бідистильованою водою. Подальший хід аналізу проводять описаним вище методом. При пропущенні через індикаторні трубки отриманих забарвлених розчинів комплексу шар сорбенту рівномірно забарвлюється в різні відтінки червоно-фіолетового кольору в залежності від вмісту Хрому(VI) в аналізованому водному об'єкті. Для напівкількісного визначення концентрації Хрому(VI) в аналізованій пробі використовують тест-шкалу, а для кількісного – градуувальний графік, побудований по спектрах дифузного відбиття концентратів і розрахованих величин функції Гуревича-Кубелки-Мунка ( $F(R)$ ) або значень КФ ( $\Delta E$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta T$ ).

Запропонована індикаторна трубка також придатна для візуально-тестового визначення Хрому(VI) у позалабораторних умовах.

#### **4.7. Індикаторна трубка для сорбційно-спектроскопічного і тест-визначення Хрому(VI) з 1,5-дифенілкарбазидом у водах**

Однієї із сучасних задач аналітичної хімії є розробка портативних аналітичних приладів і засобів хімічного аналізу на місці [79, 3, 87]. У свою чергу, застосування оптичних методів, що реєструють аналітичний сигнал безпосередньо у твердій фазі, дозволяє розробляти чутливі, прості і досить вибіркові тест-методики. Основним варіантом

реєстрації аналітичного сигналу в даному випадку є спектроскопія дифузного відбиття (СДВ), що дозволяє не тільки визначати мікрокількості речовин-токсикантів, але і вивчати процеси комплексоутворення на поверхні різних по природі носіїв. Іншим способом фіксації аналітичного сигналу можна вважати кольорометрію, що оперує такими кольорометричними функціями, як: світлота, насиченість, колірний тон, координати кольору, яскравість, питома і повне колірне розрізнення, показники білизни і жовтизни [88, 85]. До того ж, з використанням комп'ютерної техніки і відповідного програмного забезпечення запропоновані алгоритми визначення кольорометричних функцій аналітів для вирішення ряду прикладних завдань [88, 85, 86, 89, 90].

З високотоксичних елементів, що вимагають суворого контролю у природних та промислових водах, є Хром(VI). Необхідність експресного визначення Хрому(VI) на місці відбору проби обумовлена його здатністю адсорбуватися стінками посуду при транспортуванні аналізованої проби і частково переходити в Хром(III) у присутності відновників. Серед великого числа органічних реагентів для визначення хрому найбільше практичне застосування знаходить 1,5-дифенілкарбазид (ДФК) [39]. У кислому середовищі ДФК ( $\lambda_{\text{макс}} = 335 \text{ нм}$ ) взаємодіє з Cr(VI) по окислювально-відновному механізму з утворенням розчинного у воді катіонного комплексу дифенілкарбазоната Хрому(III) (ДФКАТ–Cr(III)), забарвленого у червоно-фіолетовий колір ( $\lambda_{\text{макс}} = 545 \text{ нм}$ ) [39, 84]. При розробці комбінованих сорбційно-кольорометричних тест-систем особливий інтерес викликають індикаторні трубки, що представляють собою мініатюризовані сорбційні колонки, що працюють у off-line режимі [82, 91]. Такі ІТ дозволяють виконувати аналіз об'єктів навколишнього середовища, промислових технологічних розчинів і викидів виробництв у позалабораторних умовах. Одним з важливих етапів розробки подібних тест-систем є оптимізація гідродинамічних і геометричних параметрів ІТ і вивчення впливу складу сольового фону розчину на аналітичний сигнал, що реєструється.

Водні розчини комплексу готували відповідно до методик, приведеним у [84], з початковою концентрацією ( $C_{\text{поч. Cr(VI)}}$ ) 0,01 – 0,05 – 0,10 – 0,20 – 0,30 – 0,40 – 0,50 – 1,00 мкг/мл для модельних розчинів поверхневих вод, а для модельних розчинів стічних вод – 2,00 – 3,00 – 4,00 – 5,00 мкг/мл. Модельні розчини (табл. 4.13), що містять іони Cr(VI) і суму неорганічних іонів у концентраціях, характерних для природних і стічних вод, готували відповідно до рекомендацій [84, 78]. Усі реактиви мали кваліфікацію не нижче "ч. д. а."

Таблиця 4.13

**Зміст неорганічних іонів поверхневих і стічних вод  
у модельних розчинах**

Поверхневі води								
Іон C, мкг/мл	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	
*C <sub>іону</sub>	1 – 120	1 – 50	0,01 – 2	0,001 – 0,005	0,001 – 2	0,001 – 1	0,0005 – 0,02	
**C <sub>макс</sub>	50	50	2	0,05	2	1	0,02	
Іон C, мкг/мл	K <sup>+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	
*C <sub>іону</sub>	1 – 75	0,013	1 – 75	0,0001 – 0,002	0,01 – 10	0,002 – 0,005	0,001 – 0,023	
**C <sub>макс</sub>	55	0,013	55	0,02	8	0,05	0,023	
Іон C, мкг/мл	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
*C <sub>іону</sub>	0,01 – 1	0 – 2	0,01 – 0,3	0 – 0,01	10 – 250	0,002 – 5	2 – 250	5 – 100
**C <sub>макс</sub>	1	2	0,3	0,01	85	5	248	95,8
Стічні води								
Іон C, мкг/мл	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
*C <sub>іону</sub>	60	36	70	110	300	90	24	90
**C <sub>макс</sub>	60	36	14	110	300	90	24	90

\*C<sub>іону</sub> – можливий вміст іонів у поверхневих і стічних водах; \*\*C<sub>макс</sub> – граничні концентрації іонів у поверхневих і стічних водах, що не заважають протіканню реакції комплексоутворення Хрому(VI) із ДФК у розчині [92].

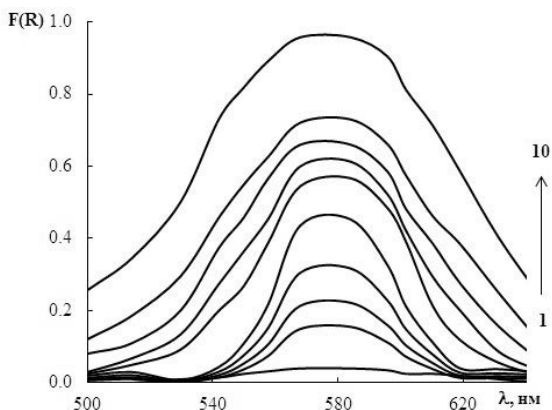
В якості сорбенту використовували катіонообмінник КУ-2-8 (Н-форма) різних фракцій з діаметром зерен ( $d_z$ ) від 0,40 до 0,60 мм, масою ( $m_c$ ) 0,1 – 0,3 – 0,5 г, які поміщали в скляні трубки (сорбційні колонки) із внутрішнім діаметром ( $d_k$ ) 6,0 – 8,0 – 10,0 мм. Через шар сорбенту при температурі навколишнього середовища  $18 \div 20^\circ\text{C}$  пропускали водні розчини комплексу ДФКАТ-Сr(III) із заданими концентраціями  $C_{\text{поч}}$  Хрому(VI), які містять суму неорганічних іонів відповідно до складу аналізованих вод. Об'ємна швидкість пропускання розчину комплексу у варіанті візуально-кольорометричного фіксування аналітичного сигналу при максимальному концентруванні у фазі сорбенту складала 8,0 мл/хв. При визначенні Хрому(VI) методом СДВ об'ємна швидкість пропускання аналізованого розчину – 18,0 мл/хв, що забезпечувало рівномірне забарвлення усього шару сорбенту. Залишкову концентрацію ( $C_{\text{зал}}$ ) Хрому(VI) у розчині визначали фотометричним методом при  $\lambda_{\text{макс}} = 545$  нм в кюветах з товщиною поглинаючого шару  $l = 5$  см [39].

Кислотність середовища контролювали за допомогою скляного електроду ЭСЛ-63-07 у парі з хлоридсрібним електродом порівняння ЭВЛ-1М3 на іонімірі И-160. Спектри дифузного відбиття реєстрували на спектрофотометрі СФ-56 у діапазоні довжин хвиль  $380 \div 780$  нм. Координати кольору розраховували на основі зареєстрованих спектрів СДВ за допомогою базового спектрофотометра. Кольорометричні функції ( $\Delta E$  - функція повного колірної розрізнення;  $\Delta S$  - колірне розрізнення по насиченості;  $\Delta T$  - колірне розрізнення по колірному тону) розраховували за рівняннями [90], а результируючий колір (M) - відповідно до виражень  $M = x + y + z$  і  $M = r + g + b$ , де  $x, y, z$  і  $r, g, b$  - координати кольоровості;  $X, Y, Z$  і  $R, G, B$  - координати кольору в системах XYZ і RGB, відповідно.

При створенні кольорометричних шкал використовували підходи системи RGB, у якій вимір кольору M полягає у визначенні трьох координат кольоровості  $r, g, b$ , що показують тотожність вражень, викликаних цим кольором і сумішшю випромінювань RGB. Для імітації кольору досліджуваного зразка використовували графічний

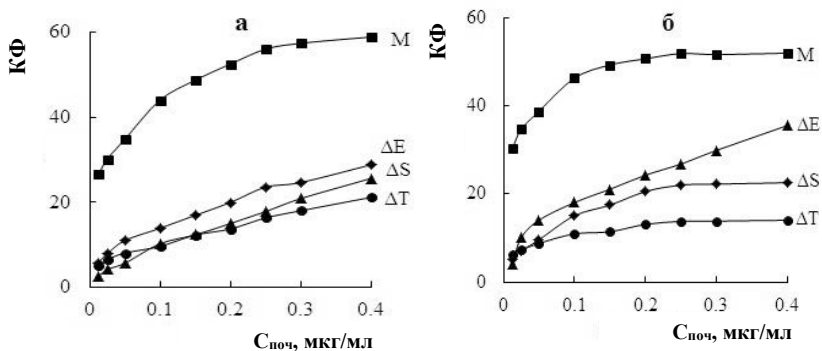
редактор Paint. Принцип вибору потрібної комбінації результуючого кольору  $M$ , що сформувався при оптичному змішуванні кольорів, здійснюється за допомогою колірної кола.

Раніше нами [50] встановлено, що дифенілкарбонат Хрому(III) вилучається катіонообмінником КУ-2-8 з водних розчинів, що може бути покладене в основу розробки сорбційно-спектроскопічної і візуально-кольориметричної методик визначення Хрому(VI). Спектри дифузного відбиття ДФК і комплексів із Хромом(VI), на поверхні КУ-2-8, приведені на рис. 4.19.



**Рис. 4.19.** Спектри дифузного відбиття ДФК і концентратів ДФКАТ-Сr(III)-КУ-2-8, отримані при різних  $C_{\text{поч.Сr(VI)}}$ , мкг/мл: 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,03; 4 – 0,05; 5 – 0,10; 6 – 0,15; 7 – 0,20; 8 – 0,25; 9 – 0,30; 10 – 0,40.

Як видно з рис. 4.19, спектри дифузного відбиття сорбату мають одну широку смугу з максимумом при 580 нм. На підставі зареєстрованих електронних спектрів дифузного відбиття визначені кольориметричні функції зразків, отриманих після динамічного концентрування комплексу ДФКАТ-Сr(III) на КУ-2-8, а також їхня зміна в залежності від складу сольового фону вод різних категорій і  $C_{\text{поч.Сr(VI)}}$  (рис. 4.20).



**Рис. 4.20.** Зміна величин кольорометричних функцій ( $\Delta E$  - функція повного колірнього розрізнення;  $\Delta S$  - функція колірнього розрізнення по насиченості;  $\Delta T$  - функція колірнього розрізнення по колірному тону; М - результуючий колір концентрату) концентрату ДФКАТ-Сr(III)-КУ-2-8 у залежності від  $C_{\text{поч.Cr(VI)}}$  у модельних розчинах: **а** - поверхневих вод; **б** - стічних вод.

Порівняльний аналіз кривих (рис. 4.20) у межах кожної із систем дозволяє відзначити ідентичний хід зміни КФ у міру збільшення  $C_{\text{поч}}$ , що, у свою чергу, дозволяє судити про відсутність агрегаційних процесів на поверхні сорбенту. Плавна зміна параметра М в залежності від концентрації адсорбованого комплексу пов'язано зі сталістю колірнього тону зразка ( $\Delta T$ ). На підставі отриманих даних представляється можливим побудова ряду значимості КФ, що оказують вплив на формування результуючого кольору концентратів:  $\Delta E > \Delta S > \Delta T$ . Найбільш значимої є функція повного колірнього розрізнення  $\Delta E$ , що враховували при розробці візуальних тест-шкал для визначення Хрому(VI) з дотриманням умови  $\Delta E \geq 10$ .

Проведення тест-визначення речовин у польових умовах, у варіанті індикаторних трубок, вимагає підбора таких експлуатаційних параметрів, при яких момент досягнення динамічної рівноваги в системі буде наставати за короткий проміжок часу [50]. Встановлено, що при  $d_k = 8 - 6$  мм;  $m_c = 0,3 - 0,1$  г;  $d_3 = 0,40 \div 0,43$  та  $0,05 \div 0,60$  мм не дотримується сталість гідродинамічної обстановки в сорбційної

колонки, а найбільш широкий діапазон визначаємих концентрацій (0,01 ÷ 0,40 мкг/мл) спостерігається при  $m_c = 0,5$  г і  $d_k = 10$  мм. Величини функцій Гуревича-Кубелки-Мунка (F(R)) і функції повного колірнього розрізнення концентратів ДФКАТ-Сr(III) — КУ-2-8 лінійно залежать від концентрації Хрому(VI) і описуються відповідними рівняннями апроксимації  $F(R) = 1,93 \cdot C_{\text{поч}} + 0,191$  ( $R^2 = 0,985$ ) і  $\Delta E = 53,1 \cdot C_{\text{поч}} + 2,1$  ( $R^2 = 0,987$ ).

Запропоновані сорбційно-спектроскопічна і візуально-кольорометрична методики апробовані при аналізі природних і стічних вод (табл. 4.14). Як референтний метод визначення концентрації Хрому(VI) використовували атомно-абсорбційну спектроскопію (ААС).

За даними табл. 4.14 можна зробити висновок про правильність і прийнятну відтворюваність розроблених методик, а їхнє зіставлення з деякими відомими аналогами представлено в табл. 4.15.

Таблиця 4.14

**Визначення Хрому(VI) у стічній і природній воді (n = 5; P = 0,95)**

Об'єкт аналізу	Метод визначення		Знайдено, мкг/мл $x \pm \Delta x$	$s_r$ , %
Стічна вода з другої промивної ванни, розведена дистильованою водою (1:50)	Пропонований	ІТ	2,4±0,38	12,7
		СДВ	2,8±0,26	7,6
	ААС		3,4±0,21	5,0
Природна річкова вода	Пропонований	ІТ	0,02±0,01	14,5
		СДВ	0,03±0,01	8,3
	ААС		0,04±0,01	4,3

З табл. 4.15 видно, що запропоновані методики відрізняються від більшості існуючих більшою чутливістю, простотою виконання й економічністю, а також розширеними можливостями реєстрування аналітичного сигналу. Як видно з табл. 4.15, з використанням концентрування на нітроцелюлозному мембранному фільтрі з наступним його розчиненням у мінімальній кількості

2-метоксиетанолу досягається найбільш низька межа визначення Хрому(VI) - 0,50 мкг/л [93]. На відміну від волокнистих матеріалів і пінополіуретану, що концентрують аналіти, як правило, у своєму об'ємі, на органополімерних іонообмінниках закріплення сорбатів відбувається переважно на їхній поверхні. Останнє істотно впливає як на візуальне детектування аналітичного сигналу, так і на його реєстрацію методом СДВ, і, імовірно, обумовлює високу чутливість пропонованого методу.

Таблиця 4.15

**Порівняльна характеристика візуальних  
і сорбційно-спектроскопічних методик визначення  
Хрому(VI) з 1,5-дифенілкарбазидом у водах**

<b>Носій</b>	<b>Межа визначення, мкг/мл</b>	<b>Метод детектування</b>	<b>Об'єкт аналізу</b>
Нітроцелюлозний мембранний фільтр	0,50	Спектрофотометрія	Водопровідна, річкова, підземна води [93]
Волокнисті матеріали	0,50	Візуально	Питна вода [94]
Пенополіуретан	0,10	Візуально	Природна вода [3]
КУ-2-8 (Н-форма) (запропанований)	0,05	Візуально	Природна, стічна води
	0,01	СДВ	Природна, стічна води

*Підготовка проби до аналізу.* Спочатку пробу аналізованої води об'ємом 250 мл пропускають через катіоніт КУ-2-8 у Н<sup>+</sup>-формі з метою вилучення з неї супутніх катіонів. Для одержання забарвленого комплексу у фільтрат вводять 5,0 мл 0,5%-ого спиртового розчину 1,5-дифенілкарбазида і підкисляють сульфатною кислотою до рН ≈ 1.

*Побудова кольориметричної шкали і градууювального графіка.* У ряд колб місткістю 50 мл послідовно вносять 0,05 - 0,10 - 0,25 - 0,50 - 0,75 - 1,00 - 1,50 - 2,00 мл розчину Хрому(VI) з концентрацією

10 мкг/мл, додають 0,5 мл сульфатної кислоти (1:1), 1,0 мл 0,5% 1,5-дифенілкарбазида, доводять об'єм бідистильованою водою до мітки і перемішують. Через 5-10 хвилин отримані забарвлені розчини пропускають через індикаторні трубки, заповнені катіонообмінником КУ-2-8 у  $\text{H}^+$ -формі зі швидкістю 8,0 мл/хв (18,0 мл/хв при необхідності кількісного визначення), при цьому шар сорбенту рівномірно забарвлюється в різні відтінки червоно-фіолетового кольору в залежності від вмісту Хрому(VI). Для візуально-кольорометричного визначення використовують отриману кольорометричну шкалу, а для побудови градуовального графіка реєструють спектри дифузного відбиття сорбатів і розраховують величини функції Гуревича-Кубелки-Мунка або кольорометричних функцій.

*Виконання аналізу.* Отриманий розчин комплексу дифенілкарбазоната хрому(III) пропускають через індикаторну трубку з катіонообмінником КУ-2-8 у  $\text{H}^+$ -формі зі швидкістю 8,0 мл/хв (18,0 мл/хв). Концентрацію Хрому(VI) визначають шляхом порівняння кольору сорбата в індикаторній трубці з попередньо побудованою кольорометричною шкалою, методом СДВ або кольорометрії. Визначенню заважає присутність у воді наступних іонів у концентраціях (мкг/мл) перевищуючих приведені:  $\text{K}^+ - 55$ ;  $\text{Na}^+ - 55$ ;  $\text{Ca}^{2+} - 50$ ;  $\text{Mg}^{2+} - 50$ ;  $\text{Zn}^{2+} - 2$ ;  $\text{Mn}^{2+} - 1$ ;  $\text{Ni}^{2+} - 0,02$ ;  $\text{Cu}^{2+} - 0,05$ ;  $\text{Co}^{2+} - 0,02$ ;  $\text{Cd}^{2+} - 0,013$ ;  $\text{Pb}^{2+} - 0,023$ ;  $\text{Fe}^{3+} - 2$ ;  $\text{Al}^{3+} - 8$ ;  $\text{Cr}^{3+} - 0,05$ ;  $\text{HCO}_3^- - 250$ ;  $\text{Cl}^- - 100$ ;  $\text{NO}_3^- - 2$ ;  $\text{F}^- - 0,3$ ;  $\text{SO}_4^{2-} - 250$ ;  $\text{HPO}_4^{2-} - 5$ ;  $\text{MoO}_4^{2-} - 0,01$ .

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г. // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 1. – С. 41-66.
2. Савин С.Б., Дедкова В.П., Швеева О.П. // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 3. – С. 203-217.
3. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
4. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Твёрдофазная спектрофотометрия. Ж. анал. химии. – 1995. – Т. 50. – № 5. – С. 484-491.
5. Hulanicki A., Glab S., Ackerman G. // Pure Appl. Chem. – 1983. – V. 55. – P. 1137-1230.
6. Чеботарьов О.М., Єфімова І.С., Борисюк Н.А., Снігур Д.В. // Методи та об'єкти хімічного аналізу. – 2011. – Т. 6. – № 4. – С. 207-213.
7. Белявская Т.А., Большова Т.А. Хроматографический анализ неорганических веществ. – М.: Изд-во Московского университета, 1970. – 142 с.
8. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. Часть 2. Количественный анализ. – М.: Высш. школа, 1982. – 288 с.
9. Ягодковский В.Д. Адсорбция. – М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2015. – 216 с.
10. Řehák V., Körbl J. // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1960. – V. 25. – P. 797-810.
11. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
12. Фролов Ю.Т. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
13. Запольский А.К. Очистка воды коагулированием: монограф. – Каменец-Подольский: ЧП «Медоборы-2006», 2011. – 296 с.
14. Романенко В.Д. Основы гидроэкологии: учебн. для студентов высших учебных заведений. – К.: Генеза, 2004. – 664 с.
15. Аристархова Е.О. // Вісник аграрної науки. – 2016. – № 1. – С. 52-55.

16. Лаврухина А.К., Лукина Л.В. Аналитическая химия марганца. – М.: Химия, 1974. – 220 с.
17. Чеботарёв А.Н., Ефимова И.С. // Методы и объекты химического анализа. – 2010. – Т. 5. – № 3. – С. 172-178.
18. Chebotarev A.N., Raboshvil E.V., Snigur D.V., Polishchuk A.A. // J. Water Chem. Technol. – 2015. – V. 37. – P. 172-178.
19. Єфімова І.С. 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтол-1 – редокс-реагент для фотометричного визначення ряду іонів металів у вищих ступенях окиснення. Автореф. дис. канд. хім. наук. – ФХІ ім. О.В. Богатського НАНУ. Одеса, 2010. – 16 с.
20. Корольков Н.М., Михайлов Ю.А. Массообменные процессы химической технологии. Жидкостная сорбция. – Рига: Наука, 1976. – 246 с.
21. Коган В.Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии. – Л.: Химия, 1977. – 592 с.
22. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
23. Веницианов Е.В., Ковалев И.Б., Цизин Г.И. // В сб.: Теор. и пр. сорбц. процессов. Межвузовский сб. науч. трудов. Воронеж.: Воронежск. гос. университет. – 1998. – № 23. – С. 24.
24. Цизин Г.И., Статкус М.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов в динамических условиях. – М.: ЛЕНАНД, 2016. – 480 с.
25. Giles C.H., Smith D., Huitson A. // Journal of Colloid and Interface Science. – 1974. – V. 47. – P. 755-765.
26. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супер экотоксикантов. – М.: Химия, 1996. – 320 с.
27. Гладышев В.П., Левицкая С.А. Аналитическая химия ртути. – М.: Мир, 1971. – 324 с.
28. Роева Н.Н., Саввин С.Б. // Журн. аналит. химии. – 1992. – Т. 47, – № 10-11. – С. 1750-1764.
29. Чеботарёв А.Н., Ефимова И.С. // Вісник Харківського нац. ун-ту. Хімія. – 2008. – № 820. – Вип. 16 (39). – С. 136-141.

30. Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2007. – Т. 12. – № 1. – С. 15 – 32.
31. Костенко Е.Е., Штокало М.И. // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59. – № 12. – С. 1276-1282.
32. Anke M., Seifert M. // Acta Biol Hung. – 2007. – V. 58. – P. 311-324.
33. Gürkan R., Aksoy Ü., Ulusoy H. et al. // J. Food Comp. and Anal. – 2013. – V. 32. – P. 74-82.
34. Oviedo J., Fialho L., Nobrega J. // Spectrochim. Acta. B. – 2013. – V. 86. – P. 142-145.
35. Zarei K. // J. Analyt. Chem. – 2013. – V. 68. – № 10. – P. 885-890.
36. Bednar A.J., Mirecki J.E., Inouye L.S. et al. // Talanta. – 2007. – V. 72. – P. 1828-1832.
37. Pyrzynska K. // Anal. Chim. Acta. – 2007. – V. 590. – № 1. – P. 40-48.
38. Ivanov V.M., Kochelaeva G.A., Prokhorova G.V. // J. Analyt. Chem. – 2002. – V. 57. – № 9. – P. 758-772.
39. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. / З. Марченко, М. Бальцежак. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.
40. Filik H., Çengel T., Apak R. // J. Hazard. Mater. – 2009. – V. 169. – P. 766-771.
41. Snigur D., Barbalat D., Chebotarev A. et al. // Chem. Pap. – 2021. – V. 75. – № 5. – P. 1823-1830.
42. Ahmed M.J., Uddin M.N., Zannat T. et al. // Anal. Methods. – 2014. – V. 6. – P. 2282-2293.
43. Klochkova A., Barbalat D., Chebotarev A. et al. // J Iran Chem Soc. – 2020. – V. 18. – № 1. – P. 109-115.
44. Lešková M., Sklenářová H., Bazel Y., et al. // Talanta. – 2012. – V. 96. – P. 185-189.
45. Nakano S., Kamaguchi C., Hirakawa N. F // Talanta. – 2010. – V. 81. – № 3. – P. 786-791.
46. Kulichenko, S.A.; Shherbina, M.G. // Methods Objects Chem. Anal. – 2012. – V. 7. – № 1. – P. 39-44.
47. Назаренко В.А., Антонович В.П. Триоксифлуороны. – М.: Наука, 1973. – 182 с.

48. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. – М.: АН СССР, 1962. – 302 с.
49. Чеботарьов О.М., Снігур Д.В., Щербакова Т.М., Гузенко О.М., Жуковецька О.М. // Питання хімії та хімічної технології. – 2020. – Вип. 3. – С. 210-214.
50. Chebotarev A.N., Guzenko E.M., Shcherbakova T.M. // J. Anal. Chem. – 2008. – V. 63. – № 2. – P. 121-126.
51. Klovak V.O., Lelyushok S.O., Ischenko M.V. // Methods Objects Chem. Anal. – 2017. – V. 12. – № 3. – P. 140-144.
52. Trofimchuk A.K.; Didukh S.L.; Mukhina A.N., et al. // Methods Objects Chem. Anal. – 2019. – V. 14. – № 1. – P. 30-36.
53. Kostenko E., Melnyk L., Matko S. et al. // Chem. Chem. Technol. – 2017. – V. 11. – № 1. – P. 117-124.
54. Kostenko E.E., Shtokalo M.I. // J. Anal. Chem. – 2004. – V. 59. – № 12. – P. 1158-1164.
55. Chebotarev A.N., Snigur D.V., Barbalat D.A. et al. // Ukr. him. zhurn. – 2016. – V. 82. – № 11. – P. 44-51.
56. Snigur D., Chebotarev A., Duboviy V. et al. // Microchem. J. – 2018. – V. 142. – P. 273-278.
57. Snigur D., Chebotarev A., Bevziuk K. // Moscow university chemistry bulletin. – 2017. – V. 72. – P. 187-191.
58. Barbalat D.A., Chebotarev A.N., Snigur D.V. // Russ. J. Gen. Chem. – 2020. – V. 90. – P. 597-601.
59. Брыкина Г.Д., Крысина Л.С., Иванов В.М. // Журнал аналитической химии. – 1988. – Т. 43. – № 9. – С. 1547-1560.
60. Ермаченко Л.А., Ермаченко В.М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью. – М.: ПАИМС, 1999. – 220 с.
61. Алиев А.М., Гусейнова А.М., Кашкай Ж.И. и др. // Теор. основы хим. технологии. – 1988. – Т. 22. – № 2. – С. 282.
62. Себалло А.А., Шibaев В.А., Иванова О.Л. и др. // Журн. прикл. химии. – 1988. – Т. 61. – № 10. – С. 2244.
63. Чикин Г.А., Кузьминых В.А., Чупраков Ю.Д. и др. // Журн. физ. химии. – 1990. – Т. 64. – № 2. – С. 507.

64. Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Веницианов Е.В. и др. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. – М.: Наука, 1972. – 170 с.
65. Никольский Б.П., Романкова П.Г. Иониты в химической технологии. – Л.: Химия, 1982. – 416 с.
66. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 324 с.
67. Yoshimura K., Waki H., Ohashi S. // *Talanta*. – 1976. – V. 23. – №6. – P. 449.
68. Ohzeki K., Sakuma T., Kambara T. // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 1980. – V. 53. – № 10. – P. 2878.
69. Чикин Г.А., Кузьминых В.А., Рожкова М.В. // *Журн. физ. хим.* – 1984. – Т. 58. – № 7. – С. 1729.
70. Чикин Г.А., Кузьминых В.А., Чупраков Ю.Д., Рожкова М.В. // *Теор. и практ. сорб. проц.* – 1985. – № 17. – С. 13.
71. Лейкин Ю.А., Кириллов Е.А. // *Журн. физ. хим.* – 1996. – Т. 70. – №2. – С. 307.
72. Firouztale E., Maikner J.J., Diessler K.C., Cartier P.G. // *J. Chromatogr. A.* – 1994. – V. 658. – P. 361.
73. Werkhoven-Goewie C.E., Brinkman Y.A.Th., Frei R.W. // *Anal. Chem.* – 1981. – V. 53. – P. 2072.
74. Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М. // *Вестн. ОНУ. Химия.* – 2002. – Т. 6. – № 7. – С. 73-78.
75. Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 2002. – Т. 45. – № 6. – С. 76-78.
76. Чеботарёв А.Н., Щербакова Т.М., Гузенко Е.М. // *Вестн. ОНУ. Химия.* – 2000. – Т. 5. – № 2. – С. 45-50.
77. Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М. // *Вестн. ОНУ. Химия.* – 2004. – Т. 11. – № 9-10. – С. 107-116.
78. Линник П.Н., Набиванец Б.И. *Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах.* – Л.: Гидрометеоздат, 1986. – 272 с.
79. *Проблемы аналитической химии Т. 13: Внелабораторный химический анализ / Под ред. Ю. А. Золотова.* – М.: Наука, 2010. – 563 с.

80. Кравцова Н.М. // Труды комиссии по аналитической химии. – 1958. – Т. 8. – С. 161-167.
81. Чеботарёв А.Н., Плюта К.В., Рабошвиль Е.В., Бевзюк Е.В., Снигур Д.В. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2016. – Т. 5-6. – С. 26-30.
82. Моросанова Е.И. Азарова Ж.М., Золотов Ю.А. // Завод. лаб. – 2003. – Т. 69. – № 7. – С. 499-503.
83. Chebotarev A.N., Guzenko E.M., Snigur D.V. // J. Water Chem. Technol. – 2018. – V. 40. – P. 131-135.
84. Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2012. – Т. 1. – С. 114-118.
85. Чеботарев А.Н., Снигур Д.В., Бевзюк Е.В., Ефимова И.С. // Методы и объекты химического анализа. – 2014. – Т. 9. – № 1. – С. 4-11.
86. Shishkin Yu.L., Dmitrienko S.G., Medvedeva O.M., Badakova S.A., Ryatkova L.N. // J. Analyt. Chem. – 2004. – V. 59. – № 2. – P. 119-124.
87. Goncharuk V.V., Terletskaia A.V., Terletskii O.V., Bogoslovskaya T.A., Pashuta A.S. // J. Water Chem. Technol. – 2009. – V. 31. – №3. – P. 195-200.
88. Ivanov V.M., Monogarova O.V., Oskolok K.V. // J. Analyt. Chem. – 2015. – V. 70. – № 10. – P. 1165-1178.
89. Ivanov V.M., Chin T.T.M., Figurowskaya V.N., Mamedova A.M., Ershova N.I. // J. Analyt. Chem. – 2006. – V. 61. – № 9. – P. 932-937.
90. Zaporozhets O.A., Ivanko L.S., Vykova L.V., Mostovaya N.A. // J. Analyt. Chem. – 2004. – V. 59. – № 1. – P. 29-34.
91. Azarova Zh.M., Morosanova E.I., Zolotov Yu.A. // J. Analyt. Chem. – 2000. – V. 55. – № 7. – P. 714-718.
92. Чеботарьов О.М., Гузенко О.М. // Вісник ОНУ. Сер. Хімія. – 2010. – Т. 15. – Вип. 13. – С. 80-85.
93. Gao P.-Y., Gu X.-X., Zhou T.-Z., Gu H.-C.. // Chem. J. Chin. Univ. – 1999. – V. 20. – № 1. – P. 515.
94. Gastec. Індикаторні трубки для аналізу води [Електронний ресурс]. Режим доступу : <https://gastec.su/indikatorye-trubki/dissolved>.

## РОЗДІЛ 5

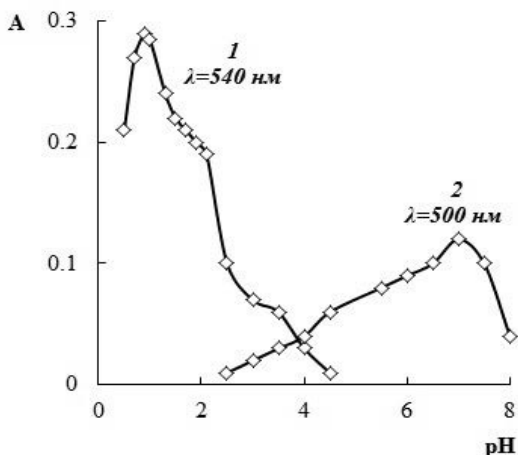
### ОСОБЛИВОСТІ СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОСКОПІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ДЕЯКИХ ЕЛЕМЕНТІВ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ

#### 5.1. Комплексоутворення ксиленолового оранжевого з Бісмутом(III) у водних розчинах

Сполуки  $\text{Bi(III)}$  використовуються в різних галузях промисловості, скловарінні, напівпровідникової техніки та при створенні різних функціональних матеріалів [1]. Потрапляючи з промисловими стоками у води різних категорій, вони стають екоотоксикантами. З іншого боку, на основі сполук  $\text{Bi(III)}$  створені фармацевтичні препарати для лікування виразкової хвороби та інших запальних захворювань шлунково-кишкового тракту людини [1]. Тому виникає необхідність ретельного контролю за вмістом  $\text{Bi(III)}$  в об'єктах навколишнього середовища, промислової продукції та фармацевтичних препаратів. Арсенал методів визначення  $\text{Bi(III)}$  включає інверсійно-вольтамперометричні [2, 3], атомно-флуоресцентні [4], а також атомно-абсорбційні методи, наприклад з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням [5]. Авторами [6] запропоновано проточно-інжекційний метод у поєднанні з дисперсійною рідинно-рідинною мікроекстракцією та мас-спектрометричним детектуванням. Описано твердофазно-спектрофотометричну методику визначення  $\text{Bi(III)}$  із застосуванням органічних іонообмінних смол, модифікованих органічними реагентами [7]. Однак ці методи вартісні, вимагають висококваліфікованого обслуговування, а відповідні методики досить трудомісткі, у зв'язку з чим, серед методів визначення  $\text{Bi(III)}$ , найбільш доступним і використовуваним є спектрофотометрія. Таким чином, розробка простих, чутливих, економічно рентабельних і надійних спектрофотометричних методик визначення  $\text{Bi(III)}$  є актуальним практичним завданням. Незважаючи на значну кількість органічних реагентів на  $\text{Bi(III)}$  для його спектрофотометричного

визначення рекомендовано використовувати ксиленоловий оранжевий, йодид калію, тіомочевину та роданід амонію [8]. Застосування трьох останніх ускладнене їх досить легким окисненням у розчинах, що особливо необхідно враховувати при визначенні  $\text{Bi(III)}$ , якому передує кислотна та/або окисна пробопідготовка. Відомі органічні реагенти (тріоксифлуорони, флавоноїди, гетероциклічні азобарвники та ін.) не знайшли широкого застосування у зв'язку з відсутністю помітних переваг перед КО щодо чутливості та селективності [8-10]. З іншого боку, варто звернути увагу на суперечливість даних стосовно комплексоутворення  $\text{Bi(III)}$  з КО та неоднозначності аналітичних характеристик запропонованих аналітичних форм для його фотометричного визначення [11]. Так, у роботі [12] вказано на утворення в кислому середовищі ( $\text{pH} \sim 1$ ) одного комплексу складу  $\text{Bi(III):КО} = 1:1$  ( $\epsilon_{530} = 16000$ ), а автори [13] за таких самих умов виявили  $\epsilon_{560} = 28500$ . У свою чергу Ченг [14] встановив, що комплекс того ж складу з максимумом поглинання за 540–545 нм характеризується величиною  $\epsilon_{545} = 24000$ . Вивченню взаємодії  $\text{Bi(III)}$  з КО присвячена також робота [15], де показана можливість утворення двох комплексів складу 1:1 ( $\lambda_{\text{макс}} = 550$  нм) при  $\text{pH} \sim 1$  і, приблизно 1:2 ( $\lambda_{\text{макс}} = 500$  нм) в нейтральному середовищі. Проте авторами [15] докладне вивчення комплексів не проведено та відповідних хіміко-аналітичних характеристик не встановлено. У роботі [16] запропоновано використовувати КО як металохромний індикатор для комплексонометричного визначення  $\text{Bi(III)}$  при стехіометрії комплексу 2:2 з  $\epsilon_{560} = 16000$ . Таким чином, можна вважати, що інформація про склад, стійкість, оптимальні умови комплексоутворення і хіміко-аналітичні характеристики продуктів реакції  $\text{Bi(III)}$  з КО явно суперечлива і вимагає уточнення.

Результати спектрофотометричного дослідження комплексоутворення у системі « $\text{Bi(III)}$  – КО» у заданому діапазоні  $\text{pH}$  наведено на рис. 5.1.

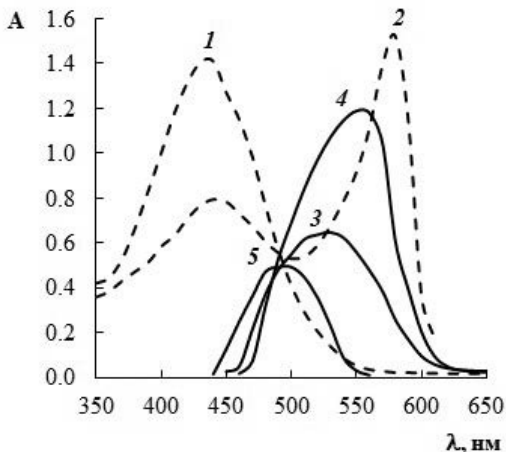


**Рис. 5.1.** Вплив рН середовища на комплексоутворення у системі «Ві(III) - КО»,  $C_{\text{Ві(III)}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C_{\text{КО}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $l = 1 \text{ см}$ .

Як видно з рис. 5.1, максимальне світлопоглинання спостерігається при рН 1,0 та рН 6,8. Слід зазначити, що використання сульфатної та хлоридної кислот для створення необхідного значення рН призводило до помітного зниження оптичної густини, ймовірно через утворення помірно міцних хлоридних та сульфатних комплексів Ві(III). Проведені нами дослідження дозволили встановити, що максимальне світлопоглинання комплексів із гарною відтворюваністю при рН 1,0 та 6,8 спостерігається в азотнокислому середовищі. На рис. 5.2 представлені зареєстровані спектри світлопоглинання при фіксованих значеннях рН (1,0 та 6,8).

Як видно з рис. 5.2 у спектрі вихідного реагенту при рН 1,0 (крива 1) реєструється одна інтенсивна смуга поглинання з максимумом при 440 нм. При підвищенні рН середовища до 6,8 спостерігається поява нової інтенсивної смуги з максимумом при 580 нм та зниження інтенсивності світлопоглинання при 440 нм на ~50% (крива 2), викликане іонізацією КО та утворенням нової кислотно-основної форми. На взаємодію Ві(III) з КО в кислому середовищі (рН 1,0) вказує поява нової смуги поглинання середньої

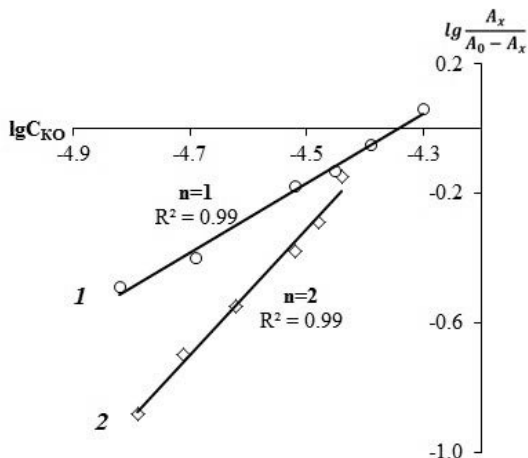
інтенсивності з максимумом при 540 нм (крива 3). Водночас з надлишку  $\text{Vi(III)}$  за рН 1,0 утворюється сполука, в електронному спектрі якої спостерігається одна досить інтенсивна смуга поглинання з  $\lambda_{\text{макс}} = 560$  нм (крива 4). У нейтральному середовищі (рН 6,8) про утворення нового комплексу свідчить малоінтенсивна смуга поглинання максимум при 500 нм (крива 5).



**Рис. 5.2.** Спектри світлопоглинання у системі « $\text{Vi(III)}$  -  $\text{KO}$ »: 1, 2 – реагент при рН 1,0 та рН 6,8 відповідно (розчин порівняння – дистильована вода); 3 – комплекс при рН 1,0; 4 – комплекс при рН 1,0 (надлишок  $\text{Vi(III)}$ ,  $C_{\text{Vi(III)}} = 5 \cdot 10^{-5}$  М,  $C_{\text{КП}} = 4 \cdot 10^{-5}$  М); 5 – комплекс при рН 6,8 – розчин порівняння «холостий» дослід;  $C_{\text{Vi(III)}} = 1 \cdot 10^{-5}$  М;  $C_{\text{КО}} = 4 \cdot 10^{-5}$  М;  $l = 3$  см.

Склад комплексів, що утворюються у системі « $\text{Vi(III)}$ - $\text{KO}$ », за строго заданих умов визначали класичними спектрофотометричними методами при рН максимального виходу відповідного комплексу. Для подальшого обговорення питання про стехіометрію взаємодії  $\text{Vi(III)}$  з  $\text{KO}$  на рис. 5.3 наведено графічні залежності, отримані шляхом обробки відповідних кривих насичення ліганду методом зсуву рівноваги.

Аналіз представлених графічних залежностей, а також результатів, отриманих методами ізомолярних серій та молярних відношень, дозволяє стверджувати, що при рН 1,0 (пряма 1) у системі «Ві(III)-КО» утворюється комплекс складу 1:1, а при рН 6,8 – складу 1:2 (пряма 2).

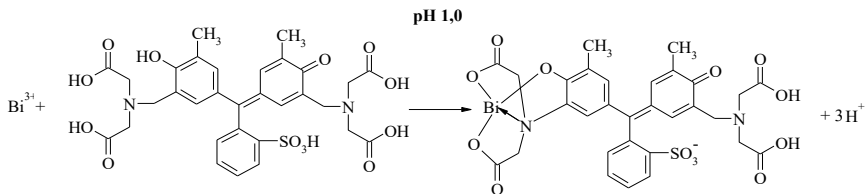


**Рис. 5.3.** Визначення складу комплексу шляхом зсуву рівноваги: 1 – рН 1,0; 2 – рН 6,8.

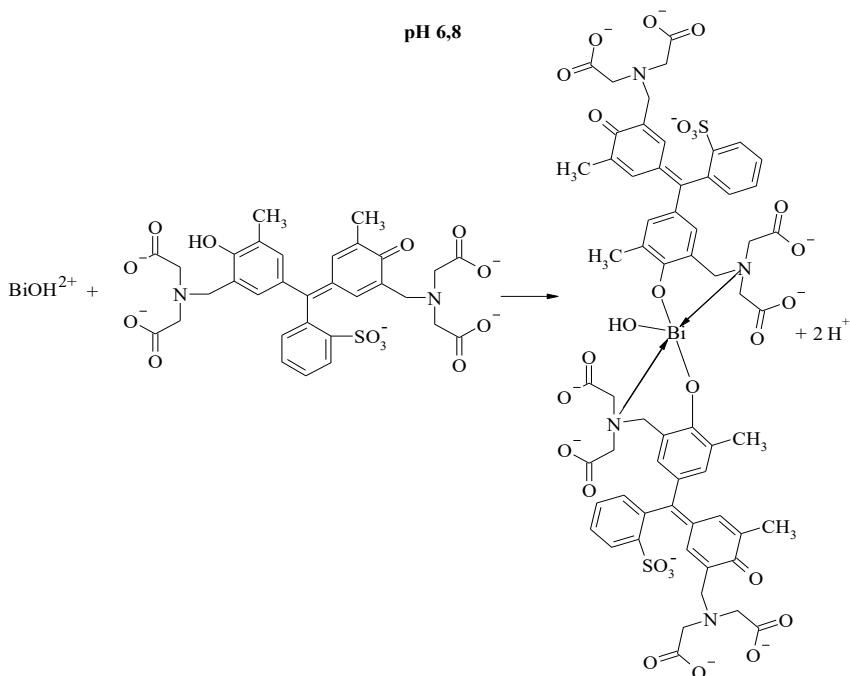
Склад комплексу, що утворюється надлишком Ві(III) (рис. 5.2, крива 4) і помітно відрізняється за поглинаючими характеристиками від комплексу складу 1:1 (рис. 5.2, крива 3), визначали методом відносного виходу Старика-Барбанеля [17]. Внаслідок проведених спектрофотометричних досліджень встановлено співвідношення Ві(III):КО = 2:2. Можна припустити, що при надлишку Ві(III) у хімічній системі відбувається димеризація комплексу складу 1:1, що супроводжується збільшенням числа поєднаних подвійних зв'язків. Підтвердженням цьому може бути батохромний зсув смуги поглинання на 30 нм і гіперхромний ефект (рис. 5.2, крива 4).

Хімізм взаємодії Ві(III) із КО встановлювали методом В.А. Назаренко [10], який дозволяє врахувати іонізацію КО [19] та гідроліз іонів Ві(III) у розчині [20]. У кислому середовищі (рН 1,0)

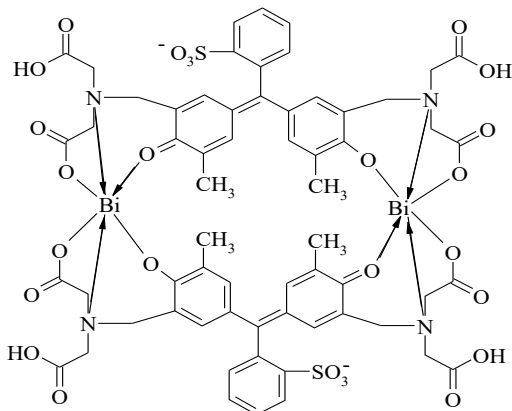
координуючим іоном є  $\text{Bi}^{3+}$ , що узгоджується з даними про відсутність гідролізу  $\text{Bi(III)}$  та існування в даних умовах тільки іонів  $\text{Bi}^{3+}$  [20], а координованим лігандом – іонізована за сульфо-групою форма реагенту.



При pH 6,8 комплексоутворювачем виступає іон  $\text{BiOH}^{2+}$ , а КО вступає в реакцію в іонізованій формі за сульфо- і карбоксильним групам.



Для димера (Bi(III):КО = 2:2) можна запропонувати таку структуру:



Таким чином, у разі комплексу складу 1:1 (рН 1,0) у Bi(III) реалізується координаційне число (КЧ) 4, а димер – КЧ 6; при рН 6,8 у комплексі складу 1:2 Bi(III) виявляє КЧ 5, що узгоджується з даними про характерні КЧ Bi(III) [1].

Визначені нами основні хіміко-аналітичні характеристики комплексів, що утворюються, наведені в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

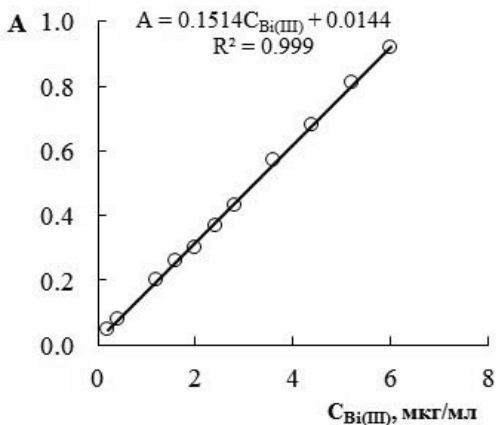
**Хіміко-аналітичні характеристики продуктів взаємодії  
у системі «Bi(III)-КО»**

M:R	pH	Заряд	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\log \beta$	С діапазон, мкг/мл
1:1	1,0	-1	540	1,7	10,5	0,4÷10,0
2:2	1,0	-2	560	2,4	17,8	-
1:2	6,8	-10	500	0,9	9,9	0,8÷4,0

Для комплексу складу 2:2 діапазон концентрацій Bi(III) у якому виконується закон Бера, не визначали, у зв'язку з необхідністю підтримувати надлишок Bi(III), що є нераціональним в умовах прямого спектрофотометричного визначення. Однак даний комплекс може бути використаний при визначенні Bi(III) спектрофотометричним титруванням трилоном Б.

Комплекс складу 1:1, що утворюється в кислому середовищі, з більшою величиною молярного коефіцієнта світлопоглинання і діапазоном визначаємих концентрацій може бути прийнятий як аналітична форма для прямого спектрофотометричного визначення Ві(III). Вивчено вплив сторонніх іонів на величину оптичної густини комплексу Ві(III) з КО при рН 1,0 та встановлено, що визначенню не заважають іони лужних, лужноземельних металів та  $Mg^{2+}$ , а також ряд інших іонів при наступних співвідношеннях 1:2000 ( $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cl^-$ ); 1:1000  $Pb^{2+}$ ; 1:800  $Ni^{2+}$ ; 1:30  $Hg^{2+}$ ; 1:6  $Co^{2+}$ ; 1:40  $Cu^{2+}$ ; 1:10  $Br^-$ ; 1:4  $I^-$ ; 1:20  $F^-$ . Визначенню заважають  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ , які маскуються винною, яблучною або малоновою кислотами.

На основі рекомендованої аналітичної форми запропоновано методику фотометричного визначення Ві(III) з КО. Градувальний графік (рис. 5.4) лінійний у широкому інтервалі концентрацій.



**Рис. 5.4.** Градувальний графік для визначення Ві(III) з ксиленоловим оранжевим (рН 1,0;  $l = 2$  см;  $\lambda = 540$  нм).

## 5.2. Спектрофотометричне визначення Плюмбуму(II) з деякими органічними реагентами

Серед реагентів, що використовують для визначення Плюмбуму(II) відомі сполуки різних класів органічних речовин, головне місце серед яких займають нітроген- і сірковмісні реагенти. В табл. 5.2 узагальнено інформацію про найбільшпоширені реагенти та умови визначення Плюмбуму(II) [20-29].

Таблиця 5.2

### Реагенти, що використовують при визначенні Рb(II)

Реагент	pH <sub>max</sub>	λ <sub>MeR</sub> , нм	ε <sub>MeR</sub>	Me:R	Зважаючи елементи
Арсазен	10	485	6,4·10 <sup>4</sup>	1:1	Mn, Ni, Cu, Zn, Cd
Дитизон	8–10	520	6,6·10 <sup>4</sup>	1:1	Tl, Sn, Bi
Сульфарсазен	9	500	4,5·10 <sup>4</sup>	1:1	Mn, Ni, Cu, Zn, Cd
Хіналізарин	6,2–6,4	533	5000	1:1	Zn, Ni, Cu, Co, Sr, Hg
4 (2 піридилазо) резорцин	10	520	40000	1:1	Cu, Fe, Zn, Cr, Al
1-(2-піридиллазо) нафтол-2	6-10	530	19500	1:2	Cu, Zn, Fe, Co, Cd, Ni
Диетилтіокарбамат- купруму(II)	10-12	435	13000	1:1	Bi, Cd, Tl, Au, Pl
Рубеановодородна кислота	0,5 н КОН	540	1000	1:2	Cu, Ag, Bi, Hg, Co
Гліцїнтимоловий синій	8,0	590	8000	1:2	Cu, Ni, Co, Fe, Zn, Ti
Бромпірогаловий червоний	5,5 9	630 610	5000 8000	1:1 1:2	–
Метилтимоловий синій	5,8-6,0	600	1900	1:1	–
Ксиленоловий оранжевий	6 4,5-5,5	575 580	19000 19500	1:1 1:1	–

Реагент	$pH_{max}$	$\lambda_{MeR}$ , нм	$\epsilon_{MeR}$	Me:R	Заважаючи елементи
Гліцінкрезоловий червоний	7	560	14000	1:2	–
Арсеназо М	4-5	665	10000	1:1	Fe, Zn, Ti, Ni
Тетрафеніл- порфінсульфо кислота	9,8- 10,5	464	27500	–	Cu, Cd, Hg, Fe
Фенілфлуорон	8	555	27200	1:1	–
Карбоксиарсеназо	4,1	660	11500	1:1	–

### 5.3. Сорбція іонів Бісмуту(III) з водних розчинів силікагелями, модифікованими органічними реагентами

Відомо [30], що одним із способів підвищення чутливості в практиці хімічного аналізу є попереднє концентрування. Серед існуючих методів розділення і концентрування особливу увагу привертає сорбція завдяки різноманітності природних і синтетичних сорбентів, простоті виконання, екологічності, а також ефективності самого процесу сорбції. У ряді випадків використання сорбційного концентрування мікрокомпонентів з розбавлених або багатокомпонентних розчинів дозволяє поліпшити метрологічні характеристики комбінованих методів аналізу, а також розширити число визначуваних речовин і коло об'єктів аналізу [30]. Інтерес викликають модифіковані сорбенти, які можна швидко і просто одержувати нековалентною іммобілізацією органічних аналітичних реагентів на поверхні. З одного боку, сорбційне концентрування, в поєднанні з вимірюванням аналітичного сигналу на поверхні, дозволяє на кілька порядків знизити межу виявлення визначуваних компонентів, а з іншого, на основі сорбентів, модифікованих хромофорними реагентами, можливе створення тест-систем для візуально-кольорометричного експрес-аналізу об'єктів навколишнього середовища [31]. Особливе місце серед сорбентів

займають кремнійвмісні матеріали, такі як силікагелі, аеросили і силохроми, що мають достатню хімічну, термічну і механічну стійкість та мають білий колір, що особливо важливо при створенні тест-методик з візуальним детектуванням.

У різних галузях промисловості широке застосування знайшли сполуки Ві(III), які потрапляючи з промисловими стоками у води різних категорій, стають екотоксикантами. До того ж бісмут добувають з руд, з дуже малим його вмістом [32], а отже, виникає необхідність розробки комбінованих методик визначення Ві(III) та способів його відділення від макрокомпонентів і супутніх елементів. Поряд з інверсійно-вольтамперометричними [33, 34], атомно-абсорбційними і атомно-емісійними [35, 36] методами визначення Ві(III), не втрачає свого значення і спектрофотометрія [37]. Для спектрофотометричного визначення Ві(III) запропоновані різні органічні реактиви: гетероциклічні азобарвники – 4-(2-піридиллазо)резорцин (ПР) і 1-(2-піридиллазо)нафтол-2 (ПАН), трифенілметанові барвники, наприклад, пірокатехіновий фіолетовий (ПФ), похідні карбамінової кислоти – N,N-диетилдитіокарбамат натрію (ДДТК) та інші [37-39]. Таким чином, розробка високочутливих і разом з тим простих, недорогих і доступних комбінованих сорбційно-спектроскопічних методик визначення Ві(III) в об'єктах різної природи, а також для експрес-аналізу в варіанті візуальної кольорометрії залишається актуальним завданням аналітичної хімії.

Для вивчення сорбції Ві(III), поряд з немодифікованим СГ, нами використовувалися адсорбційно модифіковані органічними реагентами сорбенти: СГ–ПР, СГ–ПАН, СГ–ПФ та СГ–ДДТК. Відомо [37-39], що обрані органічні реагенти взаємодіють з Ві(III) в розчинах, утворюючи комплексні сполуки складу: Ві:ПР = 1:2; Ві:ПАН = 1:1; Ві:ПФ = 1:1; Ві:ДДТК = 1:3. Значення кількостей реагенту в фазі сорбенту наведені в табл. 5.3.

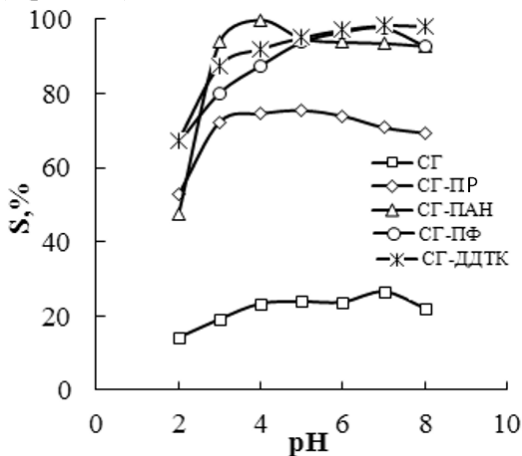
Таблиця 5.3

**Деякі характеристики модифікованих силікагелів**

<b>Модифікований сорбент</b>	<b>СГ–ПР</b>	<b>СГ–ПАН</b>	<b>СГ–ПФ</b>	<b>СГ–ДДТК</b>
Q · 10 <sup>5</sup> , моль/г	4,4	2,7	2,8	9,9

З табл. 5.3 видно, що спостерігаються відмінності в значеннях кількостей сорбованих реагентів на 1 г силікагелю, які обумовлені відмінністю розмірів ділянок поверхні силікагелю, екранованих молекулами реагентів при їх планарному моношаровому розташуванні.

Вивчено вплив кислотності середовища в інтервалі рН 2÷8 на сорбцію  $\text{Vi(III)}$  (рис. 5.5).



**Рис. 5.5.** Залежність ступеня сорбції  $\text{Vi(III)}$  силікагелями від кислотності середовища;  $C_{\text{Vi(III)}} = 8,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г.

Як видно з рис. 5.5 хід кривих  $S = f(\text{pH})$  є подібним, однак, ступінь сорбції  $\text{Vi(III)}$  на модифікованих сорбентах значно вище. Так, для СГ оптимальним є інтервал рН 4÷6, при цьому ступінь сорбції становить  $S \approx 23 \div 24\%$ ; для СГ-ПР – рН 3÷6 ( $S \approx 72 \div 75\%$ ); для СГ-ПАН – рН 4 ( $S \approx 98 \div 99\%$ ); для СГ-ПФ і СГ-ДДТК рН 6÷8 ( $S \approx 97 \div 98\%$ ).

За оптимальних умов сорбції в інтервалі концентрацій  $\text{Vi(III)}$  ( $0,8 \div 9,6$ )  $\cdot 10^{-5}$  моль/л визначена ємність досліджуваних сорбентів по відношенню до  $\text{Vi(III)}$  (табл. 5.4).

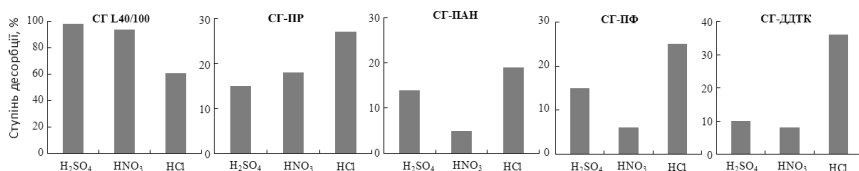
Як видно з табл. 5.4 модифікування силікагелю призводить до істотного (в 2-3 рази) збільшення ємності модифікованих сорбентів по  $\text{Vi(III)}$  в порівнянні з вихідним СГ, що, безсумнівно, пояснюється процесами комплексоутворення на поверхні. Для підтвердження

цього, вивчена десорбція Ві(III) з поверхні вихідного і модифікованих сорбентів розчинами мінеральних кислот (рис. 5.4).

Таблиця 5.4

**Ємності немодифікованого і модифікованих силікагелів за Ві(III)**

C <sub>вих.</sub> · 10 <sup>5</sup> моль/л	СГ рН 5,0		СГ-ПР рН 5,0		СГ – ПАН рН 4,0		СГ – ПФ рН 6,0		СГ-ДІТК рН 6,0	
	C <sub>зал.</sub> · 10 <sup>5</sup> моль/л	Q · 10 <sup>5</sup> моль/г	C <sub>зал.</sub> · 10 <sup>5</sup> моль/л	Q · 10 <sup>5</sup> моль/г	C <sub>зал.</sub> · 10 <sup>5</sup> моль/л	Q · 10 <sup>5</sup> моль/г	C <sub>зал.</sub> · 10 <sup>5</sup> моль/л	Q · 10 <sup>5</sup> моль/г	C <sub>зал.</sub> · 10 <sup>5</sup> моль/л	Q · 10 <sup>5</sup> моль/г
0,8	0	0,20	0	0,20	0	0,20	0	0,2	0	0,2
2,0	0,282	0,43	0,014	0,50	0,076	0,48	0,134	0,47	0,046	0,49
4,0	1,686	0,48	0,043	0,99	0,076	0,98	0,282	0,93	0,076	0,98
6,0	2,185	0,49	0,076	1,48	0,105	1,47	0,431	1,39	0,225	1,44
8,0	2,587	0,49	2,01	1,50	0,134	1,97	0,522	1,87	0,373	1,91
8,8	2,936	0,49	2,61	1,55	0,880	1,98	1,086	1,93	1,120	1,92
9,6	3,247	0,49	3,83	1,55	1,68	1,98	1,78	1,96	1,895	1,93



**Рис. 5.6.** Десорбція Ві(III) з поверхні силікагелів розчинами мінеральних кислот: 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 6 М HNO<sub>3</sub>, 4 М HCl.

Як видно з рис. 5.6, Ві(III) кількісно десорбується з поверхні немодифікованого СГ розчинами сульфатної та нітратної кислот. Слід зазначити, що елююча здатність хлоридної кислоти дещо менше (60%), що ймовірно пов'язано з утворенням помірно міцних хлоридних комплексів Ві(III), які утримуються на поверхні сорбенту. У разі модифікованих СГ, ступінь десорбції невелика і не перевищує 35%.

Таким чином, отримано сорбенти на основі силікагелю, модифікованого 4-(2-піриділазо)резорцином, 1-(2-піридазо)нафтолом-2, пірокатехіновим фіолетовим та N,N-диетилдитіокарбаматом натрію. Вивчено і оптимізовано умови сорбції Бісмуту(III) з розбавлених

водних розчинів запропонованими сорбентами. Показано, що використання модифікованих силікагелів дозволяє ефективно (95÷98%) вилучати  $\text{Bi(III)}$  з розчинів. В оптимальних умовах сорбції визначена ємність модифікованих сорбентів по відношенню до  $\text{Bi(III)}$  та встановлено, що модифікування силікагелю призводить до істотного (в 2-3 рази) збільшення ємності отриманих сорбентів в порівнянні з вихідним силікагелем, що пов'язано з процесами комплексоутворення на поверхні. Показано, що  $\text{Bi(III)}$  кількісно десорбується з поверхні немодифікованого СГ розчинами сульфатної та нітратної кислот. У разі модифікованих силікагелів ступінь десорбції невелика і не перевищує 35%.

#### **5.4. Сорбційно-спектрофотометричне визначення Бісмуту(III) у рудах та концентратах**

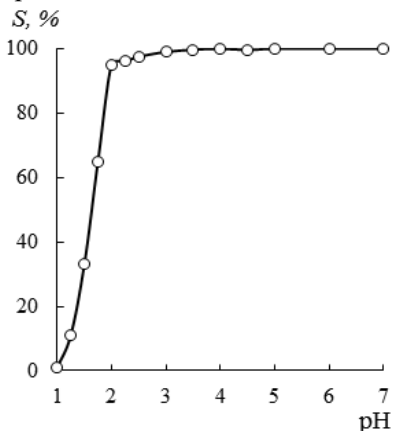
В даний час одним із важливих завдань аналітичної хімії є розробка екологічно безпечних методик визначення мікрокількостей аналітів різної природи. З іншого боку актуальним завданням залишається пошук нових та вдосконалення існуючих методів концентрування та розділення мікрокомпонентів різних хімічних систем. Досягти раціонального поєднання екобезпеки та ефективності концентрування можна за допомогою сорбції. З великої кількості сорбентів слід виділити групу синтетичних пористих кремнійвмісних матеріалів, таких як силікагелі. Останні, крім доступності, характеризуються низкою цінних властивостей, а саме відсутністю власного забарвлення, механічною міцністю, хімічною та термічною стійкістю [40].

Серед інших важких металів, бісмут та його сполуки знайшли широке застосування у промисловості (металургійна, фармацевтична, скляна та ін.). Світова практика показує, що хоч бісмут і утворює власні мінерали, в основному він вилучається при переробці поліметалевих руд і концентратів, що містять десятки і соті частки відсотка бісмуту [41]. Виходячи з вищевикладеного, виникає

необхідність контролю за вмістом бісмуту в рудах та концентратах, готовій продукції, стічних водах та об'єктах навколишнього середовища. Для визначення бісмуту розроблено досить чутливі атомно-спектральні (атомно-абсорбційні, атомно-емісійні та атомно-флуоресцентні) [42-44] та інверсійно-вольтамперометричні методики [45, 46]. Перераховані способи характеризуються трудомісткістю і дорожнечю, а іонометричні методики, наприклад [47], мають обмежену відтворюваність через недовговічність роботи плівкових мембран. У зв'язку з цим спектрофотометрія є рекомендованим методом визначення бісмуту у вигляді комплексу з ксиленоловим оранжевим [48, 49]. До недоліків даного способу визначення бісмуту можна віднести необхідність використання токсичних екстрагентів та маскуючих реагентів з одного боку, а з іншого – розрізненістю даних про хіміко-аналітичні характеристики комплексу  $\text{Bi(III)}$  з КО. Щодо останнього нами у роботі [50] вивчено особливості комплексоутворення  $\text{Bi(III)}$  з КО та показано, що у досліджуваній хімічній системі утворюється три комплекси різної стехіометрії. При рН 1,0 у надлишку реагенту утворюється комплекс складу  $\text{Bi(III):КО} = 1:1$  ( $\lambda = 540$  нм,  $\epsilon = 17000$ ), а в надлишку  $\text{Bi(III)}$  спостерігається його димеризація з утворенням комплексу складу 2:2 ( $\lambda = 560$  нм,  $\epsilon = 24000$ ). При рН 6,8 утворюється комплекс складу 1:2 із слабкими світлопоглинаючими властивостями ( $\lambda = 500$  нм,  $\epsilon = 9000$ ). Як аналітична форма рекомендовано комплекс складу 1:1, при використанні якої закон Бера виконується в діапазоні концентрацій  $\text{Bi(III)}$  0,4÷10,0 мкг/мл. На нашу думку, усунути перший недолік можна замінивши екстракцію на сорбцію. Наприклад, у роботах [51, 52] зазначено ряд переваг сорбції та показано можливість концентрування  $\text{Bi(III)}$  на силохромі С-120 з іммобілізованим вісмутолом I, а також на волокнистих іонообмінниках з 4-(2-піридилазо)резорцином.

Найважливішим параметром, що визначає ефективність сорбційного концентрування іонів металів, що гідролізуються, є кислотність середовища. З одного боку величина рН визначає рівноважний склад гідроксоформ  $\text{Bi(III)}$ , з другого – впливає на стан

поверхневих груп сорбенту. Криві залежності ступеня сорбції ( $S$ , %) від рН наведено на рис. 5.7.



**Рис. 5.7.** Залежність ступеня сорбції Ві(III) від кислотності середовища:  $m = 0,4$  г;  $\tau = 30$  хв.

Як видно з рис. 5.7, ступінь сорбції Ві(III) зростає з підвищенням рН, а кількісне вилучення спостерігається при  $\text{pH} > 3$ . Таким чином, максимальний ступінь сорбції спостерігається поблизу точки нульового заряду силікагелю ( $\text{pH}_{\text{Т.н.з.}} = 2,5 \div 3,5$ ) і домінування в розчині мономерних гідроксоформ Ві(OH)<sub>3</sub> [20]. Подальшу оптимізацію умов сорбційного вилучення Ві(III) з водних розчинів та його десорбцію з поверхні силікагелю виконували із застосуванням планування експерименту методом латинських квадратів [54], а отримані результати узагальнені в табл. 5.5.

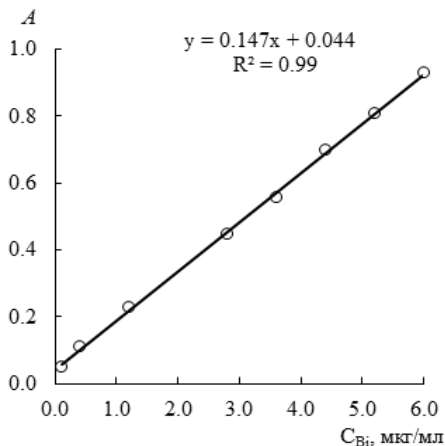
Таблиця 5.5

**Оптимальні параметри сорбційного вилучення Ві(III) із розведених водних розчинів та його десорбції з поверхні силікагелю**

<b>Час сорбції, хв</b>	30	<b>Час десорбції, хв</b>	20
<b><math>m_{\text{сорбенту}}</math>, Г</b>	0,4	<b>C (HNO<sub>3</sub>), моль/л</b>	0,5
<b>рН</b>	4,5	<b>V (HNO<sub>3</sub>), мл</b>	15
<b>S, %</b>	95–98	<b>S, %</b>	95–97

Вивчено вплив сторонніх іонів на величину оптичної густини комплексу Ві(III) з КО при рН 1,0 після десорбції та встановлено, що визначенню не заважають іони лужних, лужноземельних металів та  $Mg^{2+}$ , а також ряд інших іонів у наступних співвідношеннях 1:2000 ( $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cl^-$ ); 1:1000 ( $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ); 1:50 ( $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ); 1:10  $Co^{2+}$ ; 1:20  $F^-$ ; 1:10  $Br^-$ ; 1:5  $I^-$ . Визначенню заважають  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ , які маскуються амінооцтовою, винною, яблучною або маленовою кислотами.

Градувальний графік (рис. 5.8) для спектрофотометричного визначення Ві(III) з КО після концентрування, сорбційного відділення від супутніх компонентів та десорбції з поверхні силікагелю лінійний в інтервалі концентрацій 0,25 ÷ 6,0 мкг/мл, а межі виявлення ( $3\sigma$ ) та визначення ( $10\sigma$ ) відповідно дорівнюють 0,09 та 0,28 мкг/мл.



**Рис. 5.8.** Градувальний графік для сорбційно-спектрофотометричного визначення Ві(III) з ксиленоловим оранжевим ( $\lambda = 540$  нм,  $l = 2$  см).

Методика сорбційно-спектрофотометричного визначення Ві(III) з КО апробована при аналізі стандартних зразків вольфрамової руди та молібденового концентрату (табл. 5.6).

Таблиця 5.6

**Результати сорбційно-спектрофотометричного  
визначення Ві(III) у стандартних зразках**

<b>Стандартний зразок</b>	<b>Вміст Ві, %</b>	<b>Знайдено Ві, %</b>	<b>S<sub>r</sub></b>
1713-79 Руда вольфрамова	0,015	0,0135±0,0011	0,04
2039-81 Руда вольфрамова	0,023	0,0243±0,0012	0,03
2157-81 Концентрат молібденовий	0,056	0,0521±0,0022	0,02

Аналіз даних, поданих у табл. 5.6 дозволяє зробити висновок, що запропонована методика вільна від систематичних похибок і характеризується прийнятною відтворюваністю.

***Методика визначення Ві(III) в рудах та концентратах.***

У тигель поміщають навішування руди масою 0,5-1,0 г і прожарюють 15 хв попередньо розігрітої до температури 600 °С муфельної печі. Після цього в тигель додають сухий гідроксид натрію масою 10 г і сплавають в муфельної печі ще протягом 15 хв. Охолоджують до кімнатної температури та розчиняють у 50 мл нітратної кислоти (1:1). Отриманий розчин переносять у мірну склянку місткістю 200 мл, додають 5 мл 5% розчину нітрату марганцю(II) і в два прийоми додають 10 мл 0,6% розчину перманганату калію. Розчин фільтрують через фільтр Шота та розчиняють осад у суміші концентрованої нітратної кислоти та пероксиду водню H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%), упарюють до об'єму 30-40 мл, кількісно переносять у мірну колбу місткістю 50 мл і доводять до мітки дистильованою водою.

Для сорбційно-спектрофотометричного визначення Ві(III) з отриманого розчину в результаті пробопідготовки відбирають аліквоту 5-10 мл, поміщають у мірну склянку ємністю 50 мл, додають 6 мл 1,0 моль/л розчину малонової кислоти, 5 мл 0,1 моль/л розчину амінооцтової кислоти та встановлюють рН 4,5. Вміст склянки переносять у конічну колбу ємністю 100 мл, в яку поміщають 0,4 г силікагелю L 100/250. Колбу поміщають на апарат для струшування на 30 хв. Вміст колби фільтрують через паперовий фільтр «синя стрічка», фільтр переносять у конічну колбу і додають 15 мл розчину нітратної

кислоти з концентрацією 0,5 моль/л і десорбують  $\text{Bi(III)}$  протягом 20 хв. Вміст колби фільтрують через паперовий фільтр «синя стрічка» у мірну колбу ємністю 25 мл, додають 2,5 мл розчину ксиленолового оранжевого з концентрацією  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л, встановлюють рН 1,0. Вимірюють оптичну густину при  $\lambda = 540$  нм ( $l = 2$  см) щодо розчину «холостого» досліду. Концентрацію бісмуту знаходять за градувальним графіком або методом стандартних добавок.

Для побудови градувального графіка у мірні колби ємністю 50 мл вносять 0,3 - 0,5 - 1,5 - 2,5 - 3,5 - 4,5 - 5,5 - 6,5 - 7,5 мл розчину  $\text{Bi(III)}$  з концентрацією 20 мкг/мл, встановлюють рН 4,5 і кількісно переносять у конічні колби ємністю 100 мл з 0,4 г силікагелю L 100/250. Колби поміщають на апарат для струшування на 20-30 хв. Вміст колб фільтрують через паперовий фільтр «синя стрічка», фільтр переносять у конічну колбу і додають 15 мл 0,5 моль/л розчину нітратної кислоти і струшують протягом 15-20 хв. Потім розчини фільтрують через паперовий фільтр «синя стрічка» у мірну колбу ємністю 25 мл, додають 2,5 мл розчину ксиленолового оранжевого з концентрацією  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л і встановлюють рН 1. Вимірюють оптичну густину при  $\lambda = 540$  нм ( $l = 2$  см) щодо розчину «холостого» досліду.

## **5.5. Сорбційно-фотометричне визначення Бісмуту(III) та Плюмбуму(II) у пелоїдах**

Лікувальні грязі або пелоїди — це переважно молоді геологічні поверхневі утворення, що складаються з води, мінеральних та органічних речовин. Вони мають однорідну тонкодисперсну структуру, частіше, мазеподібну консистенцію, завдяки чому їх застосовують у лікувальних цілях у вигляді ванн або місцевих аплікацій. Пелоїди особливо чутливі до змін у навколишньому середовищі: внесення мінеральних добрив та хімічних засобів захисту рослин, агротехнічні заходи обробки ґрунтів відбиваються на складі води та відкладень. Завдяки адсорбційним властивостям пелоїди

можуть вилучати з водних розчинів і накопичувати у собі різні, у тому числі й шкідливі для людини речовини та елементи.

Визначення мікроелементів у пелоїдах атомно-емісійним методом є трудомістким з недостатньо низькою межею визначення, тому для курортологічних досліджень більш перспективними методами вважаються фотометричні, які відрізняються простотою виконання, високою чутливістю та доступністю. Такі багатокomпонентні природні об'єкти як пелоїди - важкі об'єкти аналізу. Наявність в них органічних речовин, кремнію, феруму та алюмінію ускладнює визначення майже усіх металів. В більшості випадків з метою розділення макро- та мікроелементів використовують різні методи: іонний обмін, екстракцію, співосадження та інші. Застосування екологічно чистого, експресного сорбційного методу розділення та концентрування іонів металів на силікагелю дозволяє підвищити нижчу межу визначуваних концентрацій елементів до рівня, який доступний фотометричному визначенню.

Плюмбум та бісмут належать до хімічних елементів, що мають високу технофільність та токсичність. Для одержання відомостей про екологічний стан пелоїдів необхідні достовірні дані стосовно вмісту цих елементів. Тому це дослідження присвячене розробці сорбційно-фотометричних методів визначення плюмбуму та бісмуту в пелоїдах.

Нами оптимізовано умови статичної сорбції  $\text{Bi(III)}$  і  $\text{Pb(II)}$ , а також супутніх іонів:  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Sn(II)}$  силікагелями різного ступеню дисперсності (СГ 100/250, 40/100, 5/40). Концентрації відповідних іонів металів до та після сорбції контролювали стандартними спектрофотометричними методами. Дослідження впливу рН розчину на сорбцію іонів металів показало, що їх максимальне вилучення досягається на силікагелі СГ 5/40.

Сорбційне вилучення іонів металів проводили при оптимізованих умовах в статичному режимі (об'єм розчину 50-100  $\text{cm}^3$ ; наважка СГ 5/40 0,1-0,5 г; температура 20°C; іонна сила розчину 0,1; час контакту фаз 20-60 хв). Десорбцію іонів проводили розчинами різних

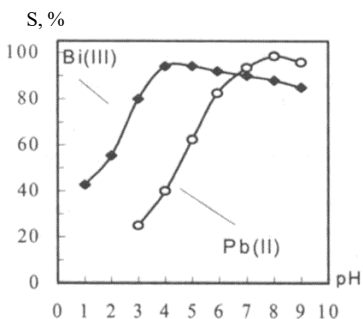
кислот. Оптимальні умови сорбції-десорбції елементів з водних розчинів наведено в табл. 5.7.

Таблиця 5.7

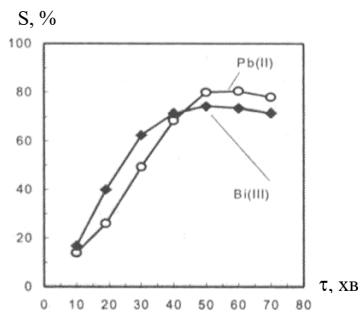
**Оптимальні умови сорбції-десорбції елементів  
з водних розчинів у статичному режимі**

Іони	Pb(II)	Cu(II)	Cr(III)	Bi(III)	Mn(II)	Ni(II)	Sn(IV)
рН сорбції	8	7	6	4	8	9	5
Ступінь вилучення, %	98	90	70	97	96	80	50
Елюент	CH <sub>3</sub> COOH (1:1)			1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	1 М HCl	
Ступінь десорбції, %	96	95	70	95	-	90	95

Наведені дані свідчать, що рН максимальної сорбції іонів металів силікагелями з водних розчинів відповідають значенням рН початку осадження гідроксидів цих металів. Аналіз залежності ступеня сорбції від рН (рис. 5.9) вказує, що максимальне вилучення (понад 95%) Bi(III) та Pb(II) спостерігається рН 4 і рН 8 відповідно.



**Рис. 5.9.** Вплив рН на сорбцію Bi(III) та Pb(II) СГ 5/40



**Рис. 5.10.** Кінетика сорбції Bi(III) та Pb(II) СГ 5/40 (τ = 60 хв)

Вивчення сорбції іонів Pb(II) та Bi(III) при одночасній присутності їх у розчині показало (табл. 5.8), що при рН 8 обидва іони

вилучаються практично повністю. Ступінь їх вилучення підвищується в наслідок синергетичного ефекту. Десорбувати ці іони можна розчинами різних кислот: плюмбум - оцтовою (1:1), бісмут – 1 М сульфатою кислотою.

Таблиця 5.8

**Сорбція плюмбуму та бісмуту за сумісної присутності  
( $C_{\text{Bi(III)}} = C_{\text{Pb(II)}} = 8,28$  мкг/мл; СГ 5/40 – 0,3 г)**

Іон	pH	Знайдено, мкг/мл	Ступінь вилучення, %
Pb(II)	8	8,17	98,7
Bi(III)	8	8,21	99,1
Pb(II)	4	4,21	50,9
Bi(III)	4	8,18	98,8

Дослідження сорбції (рис. 5.10) свідчить, що максимальний час контакту становить: для Bi(III) - 40 хв, для Pb(II) - 50 хв.

При обговоренні механізму сорбції слід звернути увагу на такі фактори, як протолітичні властивості сорбенту, знак заряду та функціональні групи його поверхні та форми існування іонів у розчині. В області малих концентрацій в розчинах існують мономірні іони  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  та їх гідроксокомплекси [56, 107, 122]. На поверхні силікагелю при  $\text{pH} > 3$  з'являються негативно заряджені центри внаслідок дисоціації сіланольних груп, але до  $\text{pH} 7$  їх кількість збільшується тільки до 50%. Враховуючи оптимальне значення  $\text{pH}$  сорбції плюмбуму ( $\text{pH} 8$ ) та форми його існування при цьому  $\text{pH}$ , можна зробити припущення щодо електростатичної взаємодії між позитивно зарядженим комплексом  $\text{PbOH}^+$  та негативно зарядженою поверхнею силікагелю. Слабокислий елюент такий зв'язок легко руйнує.

Для бісмуту, максимальна сорбція якого починається при  $\text{pH} 4$ , найбільш вірогідним є спочатку утворення водневого зв'язку, який потім перетворюється на кислотно-основну взаємодію між гідроксогрупами  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , та сіланольною групою силікагелю з відщепленням молекули води. Міцність зв'язку  $>\text{Bi}-\text{O}-\text{Si}\equiv$

під час хемосорбції підтверджує той факт, що зруйнувати його може тільки сильний електроліт – 1 М сульфатна кислота (табл. 5.7).

Враховуючи, що в пелоїдах окрім солей бісмуту та плюмбуму містяться солі інших металів, присутність яких впливає на результати визначення бісмуту з ксиленоловим оранжевим (КО), а плюмбуму з 4-(2-піридилазо)-резорцином, ми вивчали умови сорбційно-фотометричного визначення Плюмбуму(II) та Бісмуту(III) в модельних розчинах за 100-кратного надлишку інших катіонів. У табл. 5.9 наведені оптимальні умови визначення Плюмбуму(II) та Бісмуту(III) та необхідні маскуючі реагенти.

Визначення вказаних елементів після сорбції проводили трьома оптичними методами: атомно-адсорбційним, емісійним спектральним та фотометричним.

Таблиця 5.9

**Сорбційно-фотометричне визначення  
Pb(II) і Bi(III) у модельних розчинах**

Співвідношення іонів у розчині	Маскуючий реагент	Знайдено іонів, мкг/мл	Ступінь вилучення, %
Розчин бісмуту ( $C_{Bi(III)} = 3,34$ мкг/мл, pH 4, КО)			
Bi : Co : Mn : Ni : Pb = 1 : 100 : 100 : 100 : 100	-	3,27	98
Bi : Fe : Al = 1 : 100 : 100	-	2,48	74
Bi : Co : Mn : Ni : Pb : Fe : Al = 1 : 100 : 100 : 100 : 100 : 100 : 100	NH <sub>4</sub> F · HF, 0,1 М	3,28	97
Розчин плюмбуму ( $C_{Pb(II)} = 3,34$ мкг/мл, pH 8, ПАР)			
Pb : Fe : Al = 1:100:100	NH <sub>4</sub> F · HF, 0,1 М	8,11	98
Pb : Co : Cu = 1: 100: 100	Аскорбінова кислота	8,11	98
Pb : Bi : Cr = 1:100:100	HCl, 0,1 М	7,05	85
Pb : Ni : Mn = 1:100:100	-	7,95	96

Таблиця 5.10

**Визначення Pb(II) та Bi(III) в модельних розчинах  
(рН 8; СГ 5/40 - 0,3 г;  $C_{Bi(III)} = C_{Pb(II)} = 8,28$  мкг/мл)**

Метод визначення	Pb(II)		Bi(III)	
	Знайдено, мкг/мл	Ступінь вилучення, %	Знайдено, мкг/мл	Ступінь вилучення, %
Атомно-абсорбційний	8,05	97,3	7,87	95,0
Спектральний	7,78	93,2	7,68	92,1
Фотометричний	8,15	98,5	8,10	97,9

Результати наведені у табл. 5.10 показують можливість використання усіх трьох методів. Але атомно-абсорбційний та спектральний мають деякі ускладнення, до яких можна віднести відсутність стандартних зразків пелоїдів, накладення спектральних ліній, що підвищує відносну похибку до 15–20%. Тому для визначення Pb(II) та Bi(III) в зразках пелоїдів було обрано фотометричні методи, після сумісної сорбції Pb(II) та Bi(III) за рН 8 та десорбції Pb(II) 0,1 М оцтовою кислотою, а Bi(III) – 1 М сульфатною кислотою.

В табл. 5.11 наведено результати визначення плумбуму та бісмуту в пелоїдах. Точність отриманих результатів підтверджена даними спектрального аналізу.

Таблиця 5.11

**Визначення Pb(II) та Bi(III) в пелоїдах (n = 5; P = 0,95)**

Родовище	Вміст Bi(III), $\% \times 10^3$			Вміст Pb(II), $\% \times 10^3$		
	Спектральний	Сорбційно-фотометричний		Спектральний	Сорбційно-фотометричний	
		x	$x \pm \Delta x$		$S_r$	x
оз. Чокрак т.1	7	6,7 $\pm$ 0,4	0,09	17	16,8 $\pm$ 0,5	0,06
оз. Чокрак т.2	8	7,8 $\pm$ 0,4	0,09	20	19,7 $\pm$ 0,6	0,09
оз. Саки	9	8,8 $\pm$ 0,5	0,12	27	26,7 $\pm$ 0,6	0,05

Слід відзначити, що запропонована методика є простою та експресною у виконанні, має високу чутливість, забезпечує екологічно чисті умови проведення дослідів. Усе це дозволяє застосовувати її в аналізі лікувальних грязей, мулових донних відкладень та інших об'єктів довкілля.

## **5.6. Атомно-емісійне визначення металів у маломінералізованих водах із попереднім сорбційним концентруванням**

Для підвищення чутливості та розширення сфери застосування різних методів аналізу можливе попереднє концентрування мікродомішок [57, 58]. Велике поширення отримали сорбційні методи концентрування, особливо з використанням гідратованого діоксиду кремнію в різних формах (силікагелі, аеросили, силохроми та їх модифіковані аналоги) [59, 60].

Потрібні властивості концентратів визначаються вибраним методом аналізу. Найбільш ефективними є прямі методи пов'язані з повною деструкцією зразка. Зниження систематичних помилок аналізу, що породжуються зазначеним фактором, може бути забезпечене високотемпературними джерелами випромінювання або амонізації для отримання поглинаючого шару. Такі методи знайшли застосування в аналітичній практиці під час аналізу як аморфних, і кристалічних кремнеземних матеріалів [61, 62]. При цьому як стандартні зразки використовують механічні суміші діоксиду кремнію у вигляді кремнезему або кварцу з оксидами визначених елементів. Для аналізу різних об'єктів довкілля також придатні методи попереднього концентрування мікродомішок з наступним спектральним визначенням [63-65].

Метою подальших досліджень стало вивчення особливостей атомно-емісійного спектрального аналізу кремнеземних матеріалів та концентратів домішок металів на їх основі з метою розроблення відповідних методик аналізу маломінералізованих природних та промислових вод. Об'єктами дослідження служили зразки аморфних

кремнеземів: силікагелі «L-5/40», «L-40/100», «L-100/250», аеросил «А-380» та концентрати домішок металів на їх основі.

Спектри отримували за допомогою спектрографа ІСП-30 при випаровуванні зразків, змішаних з вугільним порошком (ВП), з кратерів уточнених вугільних електродів у дузі змінного струму силою 10А і реєстрували на фотопластинках (спектрографічні) типу ЕС або П. Електроди обточували до наступних розмірів (мм): діаметр та довжина обточеної частини дорівнювали 4,0 та 12,0, діаметр та глибина кратера — 2,0 та 3,0 відповідно. Відстань між електродами (2 мм) залишалася постійною протягом експозиції, проміжну діафрагму варіювали в межах від 0,5 до 3,2 мм, що забезпечують нормальне почорніння фону на спектрограмах. Час експозиції (45-60 с) обирали таким, щоб відношення інтенсивності аналітичної лінії визначуваного елемента і фону ( $I_{л+ф}$ ) до інтенсивності фону ( $I_{ф}$ ) або різниці почорнінь  $S_{л+ф} - S_{ф}$  досягали максимального значення.

Було обрано 17 іонів металів, для яких створювали ефективні умови вилучення з досліджуваних вод та розчинів інших об'єктів аналізу за допомогою зазначених сорбентів. Сорбцію проводили у статичних умовах. У дві мірні колби місткістю 50 мл вносили стандартний розчин з концентрацією певного елемента 0,01 мг/мл в першу 5 або 10 мл, в другу в 2,5 рази більше. Розчини підкисляли нітратною або хлоридною кислотою, встановлювали необхідний рН, приливаючи по краплях 1 М розчин NaOH, розбавляли дистильованою водою з конкретним рН до 50 мл. Значення рН вибирали для одного або групи металів відповідно до їх сорбційної активності. Попередніми дослідями встановили рН, що відповідають максимальному вилученню досліджуваних іонів металів. Так, для Ga, In, Bi, Sn, Ti, V, Mo це рН 3÷4; для Al, Fe, Cr – рН 6; для Co, Mn, Zn, Pb, Ni, Cu, Cd – рН 7. Отримані розчини переносили в конічні колби об'ємом 100 мл, що містять 0,05 г аеросилу або силікагелю, і витримували на струшувальному апараті 60 хв. У разі групового концентрування збільшувалися об'єм проби води (до 500 мл) та наважка кремнезему. Концентрати відокремлювали від розчину фільтруванням, переносили в сушильну шафу і витримували при 100 °С 60 хв. Сухі зразки готували до спектрального аналізу процедурою, описаною нижче.

Таблиця 5.12

**Основні параметри сорбентів та їх сумішей з вугільним порошком: насипна густина (d), розмір частинок (i), маса суміші ( $m_{\text{сум}}$ ) та матриці ( $m_{\text{м}}$ ) в електроді**

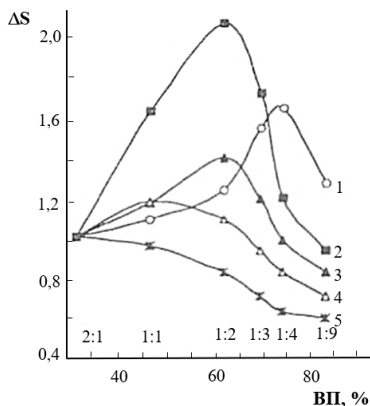
Матриця	d, г/см <sup>3</sup>	i, мкм	SiO <sub>2</sub> :ВП	$m_{\text{сум}}$	$m_{\text{м}}$
				·10 <sup>3</sup> г	
Аеросил «А-380»	0,05	0,01 – 0,03	–	2,9	2,9
			1:1	5,7	2,8
			1:3	7,9	2,0
Силікагель «L-5/40»	0,33	5 – 40	–	3,7	3,7
			1:1	6,8	3,4
			1:3	8,5	2,1
Силікагель «L-40/100»	0,39	40 – 100	–	3,8	3,8
			1:1	6,9	3,1
			1:3	8,5	2,1
ВП	0,85	90 – 140	–	–	10,7

Для оцінки ефективності сорбції фільтрат аналізували за аналогічних умов. Його наносили на наважку 0,1–0,2 г ВП з необхідними добавками, випарювали і залишок просушували до постійної маси. До приготованого таким чином ВП додавали чистий сорбент і одержуваний зразок загальною масою 0,15–0,25 г ретельно перемішували у ступці з оргскла 10 хв.

З метою вибору оптимального розведення кремнеземних концентратів були приготовані суміші з різним співвідношенням SiO<sub>2</sub>:ВП. Суміші поміщали в кратери кількох електродів, зважували електроди і значення їх мас усереднювали. Отримані результати наведено у табл. 5.12. Видно, що маса сорбенту в електроді в присутності триразового надлишку вугільного порошку досягає постійного значення для аеросилів та силікагелів, що значно відрізняються за насипною щільністю. Насипну щільність вибраних кремнеземів розраховували за наслідками зважування заповненого циліндра об'ємом 20 мл. Таким чином, усувалась відмінність у щільності сорбентів та вплив її на результати аналізу. Відсутність систематичних помилок цього

підтверджувалася також тим, що були отримані значущі не розбіжні різницею почорнінь спектральних ліній визначених елементів за вмістом 0,01% і фону в сумішах складу 1:3 на силікагелі «L-5/40» і аеросилі «А-380».

Відомо, що на кінетику випаровування елементів впливають природа домішкових та матричних елементів, параметри дуги та інші фактори. При вибраному режимі дугового розряду найбільш вагомим є ефект матриці (кремнезему) і вугільного порошку, так як вони формують масоперенесення в дуговій хмарі з кратера електрода. Ефект ВП виявляється у стабілізації цього процесу та різному посиленні аналітичних сигналів визначених елементів. Вибірчий характер цього ефекту встановлювали при співвідношеннях  $\text{SiO}_2\text{:ВП} = 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4$  і  $1:9$  у суміші, що випаровується. Відповідні залежності представлені на рис. 5.11. З розгляду кривих слідує, що аналітичний сигнал Mn, Fe, Co, Ni приблизно однаковий для сумішей  $2:1$  і  $1:1$ , а при подальшому збільшенні частки ВП поступово зменшується. Незначне посилення сигналу має місце Cu, Zn, Ga, Cd, In, Sn, Pb, Bi при співвідношенні основних компонентів  $1:1$  і  $1:2$ . Підсилюючий ефект вугільного порошку проявляється більшою мірою інших елементів. Максимальне значення досягається для Al і Mo у разі сумішей  $1:2$ , а для Ti, V, Cr кращим є склад  $1:4$ .



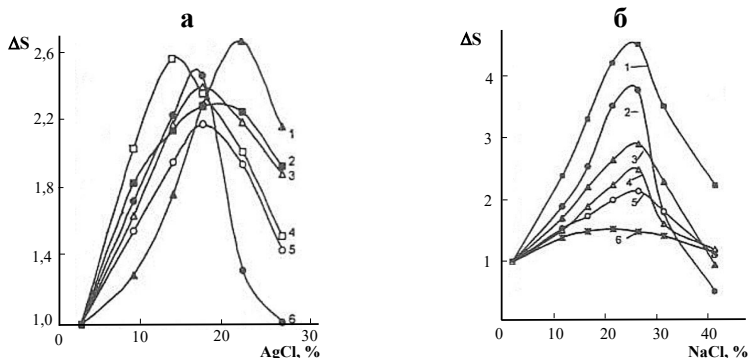
**Рис. 5.11.** Вплив домішок вугільного порошку на величину аналітичного сигналу при випаровуванні з силікагелю "L-5/40": 1 – Ti, V, Cr; 2 – Al; 3 – Mo; 4 – Cu, Zn, Ga, Cd, In, Sn, Pb, Bi; 5 – Mn, Fe, Co, Ni.

Характер і величина ефекту ВП і макроскладу загалом пов'язані переважно з дисоціацією сполук визначених елементів і з їх летючістю [66]. Так Ti, V і Cr випаровуються переважно у вигляді тугоплавких карбідів, для чого потрібна більш висока температура. Цьому сприяє значне збільшення частки ВП кратері електрода.

У разі Al і Mo досить дворазового надлишку ВП, що забезпечує, мабуть, і повне відновлення до летких оксидів. Інші елементи у присутності невеликих кількостей ВП випаровуються у вигляді вихідних оксидів або утворюються у кратері електрода відповідних металів. Обидві форми цих елементів мають близькі значення температури кипіння.

Як впливає з рис. 5.11 (криві 1-4), при одночасному аналізі концентратів на вміст 17 елементів оптимальне співвідношення  $\text{SiO}_2$ :ВП має бути 1:2-1:3. Надлишок вугільного порошку в кратері електрода забезпечує досить високу надійність результатів аналізу, зниження межі виявлення для більшості визначених елементів.

Надалі досліджували вплив аргентум хлориду (йодиду) як хімічно активної добавки на відгін домішкових елементів та основи. Спектри отримували в наведених вище умовах. Дані про ступінь відгону та поділу домішкових елементів і кремнію у присутності різних кількостей AgCl (від 5 до 25% у перерахунку на  $\text{SiO}_2$ ) характеризують спектрально аналітичні властивості елементів. При внесенні в аналізований зразок 10% AgCl практично повністю (90–100 %) випаровуються Zn, Cd і Bi за досить високого (3,6 ÷ 4,0) ступеня поділу цих елементів та матриці. Ступінь поділу розраховували як відношення виходу (%) домішки до виходу основи. Вихід встановлювали за даними аналізу залишків зразків, отриманих в аналогічних умовах експозиції 60 с. Вихідні концентрації визначених елементів були лише на рівні 1–5%, що дозволяло оцінювати у залишках соті частки відсотка. Загальна картина, що враховує вплив AgCl на величину аналітичного сигналу, представлена на рис. 5.12 (а).



**Рис. 5.12.** Вплив добавок AgCl (а) та NaCl (б) на величину аналітичного сигналу при випаровуванні із суміші "L-5/40" з ВП (1:3): 1 – Ti, V, Mo; 2 – Si; 3 – Zn, Cd, Bi; 4 – Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu; 5 – Ag; 6 – Ga, In, Sn, Pb.

Криві 1-6 побудовані за значеннями  $\Delta S = S_{\text{л+ф}} - S_{\text{ф}}$  за час вибраної експозиції. Близькі показники відгону (60–80 %) та поділу (1,5–3,0) інших визначених елементів та основи отримані з 15-20 % AgCl. В цих умовах забезпечувалася поліпшена відгонка домішкових елементів, що сприяло зниженню меж виявлення. Майже аналогічний ефект дає AgI, який можна застосовувати за відсутності AgCl.

Процеси збудження та випромінювання атомів стабілізували за допомогою спектроскопічних буферів хлоридів натрію та срібла. У ВП вводили NaCl у кількості від 10 до 40% і отриману буферну суміш додавали до стандартних та аналізованих зразків щодо 3:1. У спектрограмах вимірювали почорніння  $S_{\text{л+ф}}$  і  $S_{\text{ф}}$  за відсутності та в присутності NaCl, потім будували графіки, представлені на рис. 5.12(б). Видно, що у присутності 25% NaCl аналітичний сигнал визначених елементів посилюється у 1,4–4,5 рази. Роль натрію і частково аргентуму, як відомо [67], пов'язана з підвищенням електронної концентрації в дуговій хмарі та підтриманням температури в ньому на рівні 5500-6000 К протягом усього часу експозиції.

Виконані дослідження дозволили розробити метод атомно-емісійного сорбційного визначення 17 елементів у концентратах на

кремнеземній основі з різних вод. Ефективність сорбційного концентрування встановлена багаторазовим аналізом проб концентратів на силікагелях та аеросилі «А-380» з модельних розчинів, приготованих введенням у бідистилят відомих домішок всіх визначених елементів (табл. 5.13). Як лінії порівняння вибирали близько розташовані лінії кремнію: 256,37; 297,03; 298,76 і 319,95 нм. Межі виявлення елементів ( $C_{\min,P}$ ) у концентратах склали (1-5)-10-4% при відносному стандартному відхиленні ( $S_r$ ) 0,11-0,17.

Таблиця 5.13

**Результати визначення домішок у концентратах на кремнеземах різної дисперсності**

Домішки	$\lambda_{\text{ан}}$ , нм	Введено, $\times 10^3$ %	Знайдено, $\times 10^3$ %		R
			«А-380»	«L-5/40»	
Al	308,22	5	4,9 $\pm$ 0,9	4,9 $\pm$ 0,9	96,5
Ti	308,80	10	9,7 $\pm$ 1,6	9,9 $\pm$ 0,6	97,8
V	318,54	10	9,7 $\pm$ 1,8	9,9 $\pm$ 1,9	97,5
Cr	283,56	10	9,8 $\pm$ 1,5	9,8 $\pm$ 1,5	98,8
Mn	279,48	5	5,0 $\pm$ 0,8	5,1 $\pm$ 0,8	98,0
Fe	259,95	5	4,7 $\pm$ 0,6	4,8 $\pm$ 0,7	96,0
Co	304,40	5,5	5,0 $\pm$ 0,7	5,6 $\pm$ 0,8	95,5
Ni	300,25	5	5,1 $\pm$ 1,0	5,2 $\pm$ 0,7	99,0
Cu	324,75	5,5	5,1 $\pm$ 1,0	5,3 $\pm$ 1,0	96,4
Zn	334,59	20	19,8 $\pm$ 3,2	19,5 $\pm$ 3,2	98,5
Ga	294,36	10	10,0 $\pm$ 1,6	10,0 $\pm$ 1,6	100
Mo	317,03	10	9,0 $\pm$ 1,7	11,0 $\pm$ 2,1	100
Cd	326,10	5	5,1 $\pm$ 0,8	4,8 $\pm$ 0,7	98,5
In	303,94	10	10,0 $\pm$ 1,5	10,0 $\pm$ 1,5	100
Sn	283,99	5,5	5,2 $\pm$ 1,1	5,4 $\pm$ 1,2	98,2
Pb	283,30	5	4,8 $\pm$ 1,0	4,9 $\pm$ 1,0	96,0
Bi	289,40	25	25,0 $\pm$ 4,7	25,0 $\pm$ 4,7	100

(об'єм стандартного розчину  $V = 25$  мл; маса сорбенту  $m_c = 0,05$ г; коефіцієнт концентрування  $k_{\text{конц}} = 500$ ;  $\lambda_{\text{ан}}$  - довжина хвилі аналітичної лінії елемента; R – середній ступінь сорбції;  $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

*Примітка.* R розрахована за концентратами на «А-380», «L-5/40», «L-40/100», «L-100/250» і через близькість наведені результати по «А-380» і «L-5/40».

Таблиця 5.14

**Результати аналізу зразків Дністровської води**  
**(V = 500 мл; m<sub>c</sub> = 1 г; k<sub>конц</sub> = 500; n = 5; P = 0,95)**

Елемент	Знайдено, мкг/л		Введено, мкг/л		Знайдено, мкг/л	
	Зразок 1	Зразок 2	1	2	Зразок 1	Зразок 2
Al	1,5 ± 2,3	20,1 ± 3,0	20	20	34,9 ± 5,2	40,0 ± 5,9
Ti	7,1 ± 1,2	8,3 ± 1,4	20	20	27,0 ± 4,7	29,0 ± 5,0
V*	-	-	10	20	10,0 ± 2,0	19,6 ± 3,6
Cr*	-	-	10	20	9,0 ± 1,4	22,0 ± 4,0
Mn	5,8 ± 1,1	7,3 ± 1,4	20	20	25,5 ± 4,8	27,5 ± 5,1
Fe	6,1 ± 1,0	5,4 ± 0,9	20	20	26,3 ± 4,3	25,1 ± 4,1
Co*	-	-	10	20	10,0 ± 1,8	19,0 ± 3,6
Ni	5,5 ± 0,9	7,2 ± 1,2	20	20	25,1 ± 4,1	27,5 ± 4,4
Cu	9,2 ± 1,9	8,1 ± 1,7	20	20	29,4 ± 5,3	27,8 ± 4,9
Zn	25,0 ± 4,7	32,1 ± 6,0	30	30	56,0 ± 10,4	61,8 ± 11,5
Ga	6,3 ± 1,3	8,2 ± 1,6	20	20	25,0 ± 5,0	27,9 ± 5,6
Mo	9,1 ± 2,0	8,4 ± 1,9	20	20	30,0 ± 6,7	28,0 ± 6,3
Cd*	-	-	6,25	12,5	6,4 ± 1,0	12,1 ± 1,8
In*	-	-	12,5	25	13,0 ± 2,0	25,0 ± 4,0
Sn*	-	-	5,6	11,2	5,8 ± 1,2	11,6 ± 2,4
Pb	4,9 ± 0,9	8,3 ± 1,4	20	20	27,0 ± 4,7	29,0 ± 5,0
Bi*	-	-	20	20	18,4 ± 3,2	48,0 ± 9,0

\* Метали введені штучно.

Для аналітичної практики можна рекомендувати одержання концентратів із високочистих промислових вод на силікагелі, наприклад, «L-5/40». Це зручніше, оскільки витрачається менший час для досягнення однорідності сумішей концентратів з вугільним порошком у зв'язку з меншою відмінністю насипної щільності.

Метрологічні характеристики сорбційно-спектрального аналізу чистих вод оцінені методом «введено-знайдено» в умовах: V = 500 мл; m<sub>c</sub> = 1 г; n = 20 та P = 0,95; C<sub>мін.р</sub> дорівнював (мкг/л): Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Sn, Pb - 2; Ti, V, Cr, Ga, Mo, In - 4; Bi - 6; Zn - 10 при S<sub>г</sub> 0,12 ÷ 0,18.

Метод апробовано на зразках Дністровської води. Концентрування проводили на силікагелі «L-5/40» (табл. 5.14). Зіставлення введених та знайдених змістів елементів дає підстави стверджувати про відсутність значних розбіжностей між ними та про надійність як методу концентрування, так і методу визначення.

Дані, одержані на модельних розчинах та зразках річкової води, гарантують придатність запропонованого сорбційно-спектрального методу для аналізу будь-яких маломінералізованих, у тому числі високочистих промислових вод.

### **5.7. Атомно-абсорбційне визначення плумбуму та кадмію в природних водах за допомогою атомізатора піч-полум'я після сорбційного концентрування на аморфних кремнеземах**

Дослідження поведінки різних промислових скидів, що містять важкі метали, у тому числі плумбум та кадмій, у природних водах нерозривно пов'язане з удосконаленням існуючих та розробкою нових, високоефективних методів аналізу, серед яких одне з провідних місць належить атомно-абсорбційній спектроскопії. Водночас чутливість її полум'яного варіанту обмежена визначенням їх вмісту на рівні  $n \cdot 10^{-2} \div n \cdot 10^{-1}$  мг·л<sup>-1</sup>. Для зниження межі виявлення зазначених елементів у природних водах поряд із попереднім груповим концентруванням на неорганічних іонітах [68] застосовують різні типи електротермічних атомізаторів (ЕТА). Однак, при прямому вивченні одержуваних концентратів необхідно враховувати значні спектральні та несектральні перешкоди, що впливають на правильність результатів аналізу загалом.

Відомо [69], що при атомно-абсорбційному визначенні легко- і середньоюлетких елементів, включаючи Pb і Cd, використання ЕТА відкритого типу: піч в окислювальній атмосфері, піч-полум'я, капсула-полум'я і т. п. має низку переваг перед комерційними варіантами електротермічних трубчастих графітових печей типу HGA і CRA. До них відносять: простоту виготовлення та експлуатації,

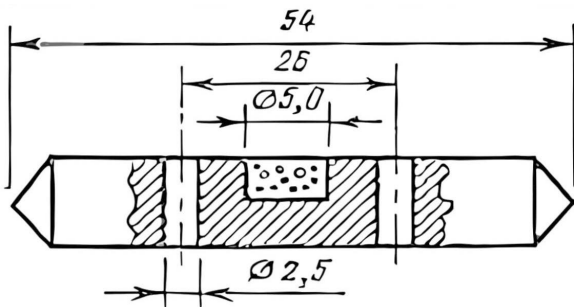
задовільну чутливість, меншу схильність результатів аналізу до різноманітних перешкод, а також можливість безпосереднього дослідження твердих, порошкоподібних матеріалів. Останнє відкриває перспективу прямого атомно-абсорбційного аналізу концентратів великої кількості елементів після їх виділення як органічних (полімерних), так і неорганічних сорбентах. Однак, незважаючи на зазначені переваги, при атомно-абсорбційному аналізі мало- та високомінералізованих природних вод, заснованому на попередньому відділенні визначених елементів від заважаючих макрокомпонентів основи та їх одночасному концентруванні на неорганічних іонітах, зокрема, аморфних кремнеземах, зазначені атомізатори практично не використовуються.

Мета даного дослідження полягала у вивченні основних особливостей, науковому обґрунтуванні та розробці досить простого та надійного методу атомно-абсорбційного визначення мікрокількостей ( $\geq n \cdot 10^{-5} \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ ) Pb та Cd у різних маломінералізованих природних водах за допомогою атомізатора піч-полум'я після їхнього попереднього виділення на аморфних кремнеземах.

Роботу вели на двопроменевому атомно-абсорбційному спектрофотометрі Сатурн; під діапазон вимірів — 1:1; постійна часу — 0,5 с. Джерело первинного випромінювання - відповідна спектральна лампа з порожнім катодом типу ЛСП-1. Аналітичні лінії: Pb — 288,3; Cd — 288,8 нм. Поглинальну здатність атомів (А) елементів реєстрували на самописному приладі КСП-4 з додатковим реохордом (час пробігу шкали 0,5 с). Конструкція атомізатора піч-полум'я (полум'я ацетилен-повітря) та загальна схема блоку його електричного живлення від понижуючого трансформатора потужністю (Р) до 3,0 кВА, аналогічні наведеним в [70]. Печі, форма та розміри яких вказані на рис. 5.13 готували з фасованих графітових стрижнів для спектрального аналізу марки ос. ч. на спеціальному верстаті для заточування електродів та відповідних сталевих фрез. Перед проведенням безпосереднього аналізу печі випалювали протягом 3-4 год при 600-650 °С в муфельній печі, після чого просочували 10 % розчином оксихлориду цирконію (10-12 год), висушували і очищали

від визначених домішок, додатково відпалюючи при 2500 °С протягом 5-6 с.

Температуру поверхні печі контролювали еталонним оптичним пірметром ЕОП-66 та Pt – Іг – термопарою з точністю ±25 °С.



**Рис. 5.13.** Форма та розміри графітової печі для прямого атомно-абсорбційного аналізу порошкоподібних концентратів на основі SiO<sub>2</sub> за допомогою атомізатора піч-полум'я.

Досліджувані зразки аморфних кремнеземів (SiO<sub>2</sub>) (величина аналітичного навішування 0,01-0,2 г) зважували на аналітичних вагах АДВ-200 М і за допомогою спеціального пристрою для дозування кількісно переносили у відповідне поглиблення середньої частини печі атомізатора.

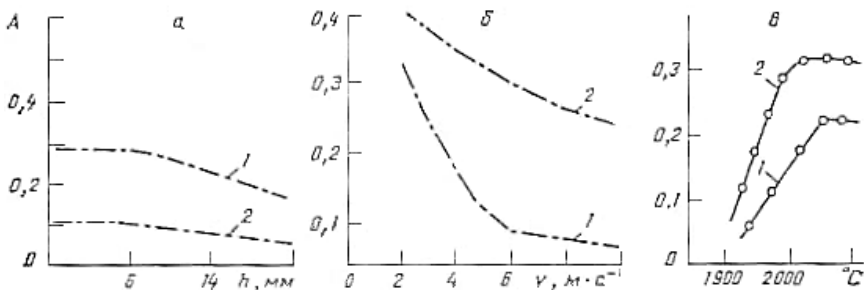
При обґрунтуванні та оптимізації параметрів атомізатора піч—полум'я виходили з таких основних положень [71]:

- визначені елементи не утворюють у газовій фазі над поверхнею печі з продуктами згоряння полум'я ацетилен-повітря нових, термічно стійких сполук, наприклад, карбідів;
- ефективна товщина поглинаючого шару атомів елементів ( $n_h$ ) у будь-якій точці полум'я по його висоті ( $h$ ) над поверхнею печі може бути апроксимована виразом:

$$n_h = 0,280 \cdot n_0 \cdot (D \cdot v \cdot h)^{\frac{1}{2}} ,$$

де  $n_0$  — загальна кількість атомів елементів, що надходить у полум'я з поверхні печі в одиницю часу;  $D$  — коефіцієнт дифузії атомів;  $v$  — лінійна швидкість частинок газів полум'я ( $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ ), що розраховується за формулою:  $v = u/S$  (де  $u$  — загальна витрата газів полум'я в одиницю часу ( $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ), а  $S$  — сумарна площа отворів у садку пальника Меккера, що становить в даному випадку  $0,251 \text{ см}^2$ ). Відстань від площини насадки пальника до поверхні печі ( $l$ ) встановлювали рівним  $3,0 \text{ мм}$  зоною.

У дослідах використовували механічні суміші  $\text{SiO}_2$ , що містять відомі (введені у вигляді відповідних оксидів) кількості (від  $1,0 \cdot 10^{-6}$  до  $1,0 \cdot 10^{-3}$  мас. %) визначених елементів. Серію так званих допоміжних стандартних зразків готували механічним перемішуванням та послідовним розведенням у 2 - 2,5 рази чистою, не містить визначених елементів, основою ( $\text{SiO}_2$ ) головного (вихідного) стандартного зразка аморфного кремнезему марки А-175, концентрація Pb та Cd у якому становить  $1,0 \cdot 10^{-1}$  мас. %



**Рис. 5.14.** Вплив висоти фотометрованої зони полум'я (а), лінійної швидкості частинок газів полум'я (б) та температури поверхні печі (в) атомізатора піч-полум'я на величину поглинальної здатності (А) атомів плумбуму (1) та кадмію (2).

Вивчено внесок параметрів :  $h$  і  $v$  (рис. 5.14 а, б) та потужності нагріву, відповідно температури графітової печі (рис. 5.14 в) атомізатора у величину поглинаючої здатності атомів Pb і Cd при

випаровуванні їх мікрокількостей ( $6,5 \cdot 10^{-9}$  г — Pb;  $7,0 \cdot 10^{-10}$  г — Cd) з її поверхні в зону формування аналітичного сигналу.

У встановлених таким чином умовах (табл. 5.15) розглянуто основну аналітичну залежність  $A = f(C)$ , розраховано характеристичні кількості ( $g_{\text{хар}}$ ) визначених елементів та оцінено відтворюваність результатів вимірювань відповідних значень А.

Таблиця 5.15

**Оптимальні умови атомно-абсорбційного визначення Pb та Cd у суміші на основі SiO<sub>2</sub> за допомогою атомізатора піч—полум'я**

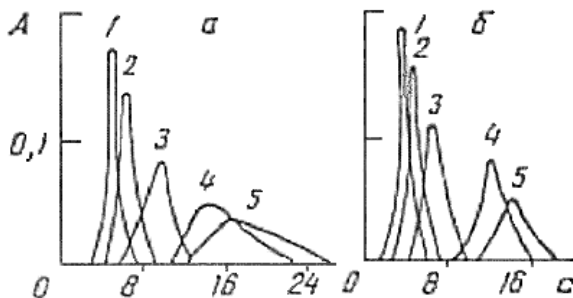
Елемент	Аналітична лінія, нм	h, мм	Параметри нагрівання печі		Витрата газів полум'я, л · хв <sup>-1</sup>		$g_{\text{хар}}^* \times 10^{10}$ , г
			потужність, кВА	температура, °С	ацетилен	повітря	
Pb	283,2	2,0	1,0	2200	0,7	1,3	1,0
Cd	228,8	2,0	1,0	2100	0,7	1,3	0,15

\* $g_{\text{хар}}$  - характеристичні кількості елементів (г), що відповідає 0,00434 одиниць А. В наведених умовах величина відносного стандартного відхилення (S<sub>r</sub>), що характеризує відтворюваність результатів вимірювання А, не перевищує 0,15. Ширина щілини монохроматора - 0,2 мм.

У зв'язку з тим, що об'єктом безпосереднього аналізу надалі служили концентрати, одержувані в оптимізованих нами умовах після сорбційного виділення елементів, що вивчаються, з різних природних вод на аморфних кремнеземах, досліджували атомізацію мікрокількостей Pb ( $4,0 \cdot 10^{-9}$  г) і Cd ( $6,5 \cdot 10^{-10}$  г) при їх випаровуванні безпосередньо з поверхні печі, а також із різних за величиною аналітичних наважок (від 0,01 до 0,2 г) SiO<sub>2</sub>.

Встановлено (рис. 5.15), що пряме атомно-абсорбційне визначення Pb і Cd у суміші на основі SiO<sub>2</sub> відрізняється кінетичними труднощами їх масопереносу в зону формування аналітичного сигналу, а при величині наважки більше 0,01 г характеризуються значним (до 5 разів) зниженням пікових та інтегральних значень А.

Причина зазначеного депресуючого матричного ефекту, полягає, на нашу думку, у спіканні при високих температурах печі аналізованого зразка, утворенні розплаву, а також відповідних твердих розчинів або нових хімічних сполук визначених елементів з макрокомпонентами основи.



**Рис. 5.15.** Залежність поглинальної здатності (А) атомів п्लумбуму (а) та кадмію (б) при їх випаровуванні з поверхні (1) печі атомізатора піч—полум'я та наважок  $\text{SiO}_2$  масою: 0,010 (2); 0,050 (3); 0,100 (4); 0,20 (5).

Таким чином, пряме атомно-абсорбційне визначення Pb і Cd за допомогою атомізатора піч—полум'я зі збільшених ( $> 0,01$  г) наважок зразків порошкоподібних аморфних, у тому числі модифікованих кремнеземів і сумішей на їх основі є недоцільним внаслідок його низької чутливості.

Оскільки, згідно з отриманими нами даними, сорбція Pb і Cd з водних розчинів на немодифікованих кремнеземах, наприклад, А-175, при рН 7÷9 близька до кількісної (93–95%), як стандартні при аналізі концентратів на їх основі, можливо використання синтетичних стандартних зразків з атестованим вмістом визначених елементів, приготовлених зазначеним вище способом.

Про коректність зробленого припущення судили за результатами аналізу модельних розчинів за методом введено - знайдено (табл. 5.16). Для цього сорбційне концентрування мікрокількостей ( $\geq 1,0 \cdot 10^{-5}$  мг·л<sup>-1</sup>) Pb та Cd проводили статистичним методом при рН 7-8.

Таблиця 5.16

**Атомно-абсорбційне визначення Pb і Cd у модельних розчинах  
після попереднього концентрування на кремнеземах  
(атомізатор піч—полум'я; n = 3; P = 0,95)**

Елемент	Вміст, мкг·л <sup>-1</sup>		S <sub>r</sub>	Елемент	Вміст, мкг·л <sup>-1</sup>		S <sub>r</sub>
	Введено	Знайдено (x±Δx)			Введено	Знайдено (x±Δx)	
Кадмій	0,010	0,012±0,004	0,14	Плюмбум	0,10	0,12±0,04	0,13
	0,025	0,022±0,006	0,11		0,25	0,21±0,06	0,11
	0,15	0,15±0,04	0,10		0,50	0,46±0,09	0,08
	1,5	1,3±0,2	0,07		1,5	1,7±0,3	0,08
	5,0	4,6±0,7	0,05		5,0	5,2±0,7	0,06

*Примітка.* рН 8; об'єм проби - 0,5 л; аналітична наважка SiO<sub>2</sub> - 0,0100±0,0003 г.

Таблиця 5.17

**Визначення Cd та Pb у водах (n = 3; P = 0,95)**

Зразок води	Елемент	Результати визначення (X±Δx) мкг·л <sup>-1</sup>			
		I	S <sub>r</sub>	II	S <sub>r</sub>
Дистильована	Pb	0,020±0,007	0,15	0,016±0,006	0,15
	Cd	0,015±0,005	0,14	0,012±0,004	0,15
Мінеральна	Pb	0,12±0,04	0,12	0,012±0,04	0,13
	Cd	0,10±0,03	0,12	0,012±0,04	0,14
Питна	Pb	0,32±0,08	0,10	0,27±0,06	0,09
	Cd	0,23±0,06	0,10	0,26±0,07	0,11
р. Дністер	Pb	1,2±0,2	0,08	1,5±0,4	0,10
	Cd	0,41±0,06	0,06	0,36±0,06	0,07

*Примітка.* I — запропонованим атомно-абсорбційним методом; II — екстракційно-спектрофотометричним методом.

*Підготовка проби до аналізу.* До проб досліджуваної води, об'ємом 0,1-1,0 л, що містить відомі (введені) кількості елементів, додавали 0,2 г аеросила А-175 і ретельно перемішували протягом 1 години. Після відстоювання прозорий шар рідини зливали, а розчин з осадом переносили в пробірку та відокремлювали центрифугуванням або фільтруванням. Отриманий концентрат висушували до постійної

маси, прожарювали в кварцовому тиглі в печі муфельної при 400 °С протягом 40 хв та аналізували при наведених вище умовах (табл. 5.15).

Аналогічним чином проводили попереднє концентрування Pb та Cd перед аналізом різних маломінералізованих вод (табл. 5.17).

На нашу думку, використання методу прямого атомно-абсорбційного визначення мікрокількостей легколетких елементів, у тому числі Pb і Cd, за допомогою атомізатора піч—полум'я в концентратах, отриманих на аморфних кремнеземах, може виявитися негативним при виконанні їх попереднього виділення в умовах, коли тривале зберігання, консервування досліджуваних вод чи відповідних екстрактів пов'язано зі значними технічними складнощами.

Нижня межа визначених таким чином концентрацій Pb і Cd становить відповідно  $1,0 \cdot 10^{-5}$  та  $2,5 \cdot 10^{-6}$  мг·л<sup>-1</sup>, при величині відносного стандартного відхилення ( $S_r$ )  $\leq 0,16$ .

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Norman N.C. Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth. – Springer, 1998, – 484 p.
2. Kolpakova N.A., Glyzina T.S. // Journal of Analytical Chemistry. – 2009. – V. 64. – № 12. – P. 1259-1263.
3. Shokooh S.K., Ensafi A.A., Khayamian T. // Talanta. – 2007. – V. 71. – № 1. – P. 324-332.
4. Zhongxi L. et al. // Talanta. – 2008. – V. 74. – № 4. – P. 915-921.
5. Candir S., Narin I., Soylak M. // Talanta. – 2008. – V. 77. – № 1. – P. 289-293.
6. Xiaoyu J. et al. // Microchimica Acta. – 2010. – V. 171. – № 1-2. – P. 49-56.
7. Dedkova V.P., Shvoeva O.P., Savvin S.B. // Journal of Analytical Chemistry. – 2010. – V. 65. – № 6. – P. 577-581.
8. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе: пер. с польск. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.
9. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. – М.: Наука, 1982. – 230 с.
10. Назаренко В.А., Антонович В.П. Триоксифлуороны. – М.: Наука, 1973. – 182 с.
11. Hulanicki A., Glab S., Ackerman G. // Pure and Applied Chemistry. – 1983. – V. 55. – № 7. – P. 1137-1230.
12. Onishi H., Ishiwatari N. // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1960. – V. 33. – № 11. – P. 1581-1584.
13. Коваленко П.Н. и др. // Журнал общей химии. – 1968. – Т. 38. – № 9. – С. 2015-2020.
14. Cheng K.L. // Talanta. – 1960. – V. 5. – № 3-4. – P. 254-259.
15. Kantcheva D., Nenova P., Karadakov B. // Talanta. – 1972. – V. 19. – № 11. – P. 1450-1454.
16. Buděšínský B. // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 1963. – V. 28. – № 7. – P.1858-1866.

17. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – М.: Химия, 1985. – 432 с.
18. Совин О., Пацай І. // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2013. – Т. 54. – № 1. – С. 200-208.
19. Чеботарёв А.Н. и др. // Украинский химический журнал. – 2013. – Т. 79. – № 1. – С. 18-21.
20. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
21. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 324 с.
22. Иванов В.М. // Журнал аналитической химии. – 1976. – Т. 31. – № 5, – С. 993-1017.
23. Балыкин В.П., Руденко Э.И., Ефремова О.А., Кучугова Т.Г., Рогулин В.В. // Вестн. Челябинск, ун-та. Сер. 4. Химия. – 2001. – № 1. – С. 94-109.
24. Малахова Н.М. Комплексообразование свинца(II) с некоторыми гетероциклическими оксиазосоединениями и применение его в анализе. Автореф. дисс. соиск. уч. ст. канд.хим.наук. 02.00.02 – аналитическая химия. – Одесса, 1982. – 20 с.
25. Полянский Н.Г. Аналитическая химия свинца. – М.: Наука, 1986. – 357 с.
26. Коренман И.М. Органические реагенты в неорганическом анализе. Справочник. – М.: Химия, 1980. – 448 с.
27. Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе – М.: Мир, 1973. – 272 с.
28. Органические реагенты в неорганическом анализе /Под ред. Хольцбехер З., Дивиш Л., Крал М., Шука Л., Влачил Ф. – М.: Мир, 1979. – 752 с.
29. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов элементов – М.: Мир, 1964. – 348 с.
30. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. – М.: Химия, 1982. – 288 с.

31. Золотов Ю.А., Амелин В.Г., Иванов В.М. Тест-методы анализа. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
32. Бусев А.И. Аналитическая химия висмута. – М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1953. – 383 с.
33. Khaloo S.S., Ensafi A.A., Khayamian T. // *Talanta*. – 2007. – V. 71. – № 1. – P. 324-332.
34. Маншилин В. И., Винокурова Е.К., Дорошенко А.И. // *Методы и объекты хим. анализа*. – 2009. – Т. 4. – № 2. – С. 127-129.
35. Саввин С.Б. // *Успехи химии*. – 1985. – Т. 54. – № 11. – С. 1814.
36. Саввин С.Б., Михайлова А.В. // *Журнал аналитической химии*. – 1996. – Т. 51. – № 1. – С. 49-56.
37. Басова Е.М., Больнова Т.А., Шпигун О.А., Иванов В.М. // *Журн. аналит. химии*. – 1993. – Т. 48. – № 7. – С. 1094-1115.
38. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А., Нестеренко П.Н., Мингалев П.Г., Фурман Д.Б. *Химия привитых поверхностных соединений*. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 592 с.
39. Zhongxi L., Xiaoming Y., Yuean G., Yuhuan F. // *Talanta*. – 2008. – V. 74. – № 4. – P. 915-921.
40. Харитонов С.В., Козырева Ю.М., Зарембо В.И. // *Химико-фармацевтический журнал*. – 2008. – Т. 42. – №10. – С. 54-56.
41. Gumus G., Filik H., Demirata B. // *Analytica Chimica Acta*. – 2005. – V. 547. – № 1. – P. 138-143.
42. Пилипенко А.Т., Пилипенко Л.А., Зубенко А.И. *Органические реагенты в неорганическом анализе*. – К.: Наук. думка, 1994. – 336 с.
43. Чеботарев А.Н., Снигур Д.В., Дубовый В.П. // *Аналитика и контроль*. – 2016. – Т. 20. – № 3. – С. 218-224.
44. Иванов В.М., Полянсков Р.А. // *Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия*. – 2006. – Т. 47. – № 6. – С. 402-408.
45. Пономарев В.Д. *Аналитическая химия. Ч. 2. Количественный анализ. Учебник для фармац. фак. и мед. ин-тов*. — М.: Высш. школа, 1982. – 288 с.
46. Перрин Д. *Органические аналитические реагенты*. – М.: Мир, 1967. – 407 с.

47. Москвин Л. Н., Царичина А. Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. – Л.: Химия, 1991.
48. Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А. Концентрирование следов элементов. – М.: Наука, 1988.
49. Ласкорин Б.Н. Сорбенты на основе силикагелей в радиохимии: химические свойства, применение. – М.: Атомиздат, 1977.
50. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – К.: Наук. думка, 1992.
51. Стайков А.И. // Тр. VII урал. конф. по спектроскопии. – Свердловск, 1971. – С. 70-71.
52. Захария А.Н., Чеботарев А.Н., Буктит М.Ш. // Химия и технология воды. – 1994. – Т. 16. – № 2. – С. 126-131.
53. Ковальчук Л.И., Коблева Л.В. // Химия и технология воды. – 1992. – Т. 14. – № 6. – С. 418-422.
54. Пилипенко А.Т., Закревская Л.В., Макаренко Т.И. и др. // Химия и технология воды. – 1992. – Т. 14. – № 10. – С. 737-740.
55. Пантелеев Г.П., Цзин Г.И., Формановский А.А. и др. // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 46. – № 2. – С.355-360.
56. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. – М.: Недра, 1978.
57. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х.И. Зильберштейна. – Л.: Химия, 1971.
58. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. – М.: Химия, 1986. – 152 с.
59. Lvov B.V. // Spectrochim. acta. – 1978. – V. 33B. – № 5. – P. 153-193.
60. Львов Б.В., Кругликова Л.П., Кацков Д.А., Манчиков А.И. // Журн. прикл. спектроскопии. – 1976. – Т. 24. – № 2. – С. 372-374.
61. Львов Б.В., Кругликова Л.П., Плющ Г.В. // Журн. прикл. спектроскопии. – 1971. – Т. 15. – № 6. – С. 975-983.

## РОЗДІЛ 6

### ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНІ СОРБЕНТИ НА ОСНОВІ КАТІОНІТУ КУ-2-8 І АМІНОКИСЛОТ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ В АНАЛІТИЧНІЙ ПРАКТИЦІ

#### 6.1. Синтез та фізико-хімічні властивості поліфункціональних сорбентів на основі катіоніту КУ-2-8 та деяких амінокислот

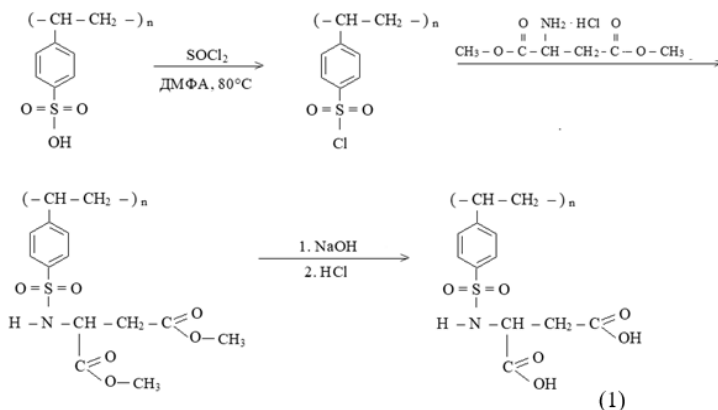
За останні декілька десятиріч з метою покращення вибірковості, підвищення чутливості визначення мікрокількостей елементів створено велику кількість так званих комплексоутворюючих сорбентів на основі органополімерних носіїв та різних класів органічних реагентів. Однак і такого роду сорбенти не вирішують в повній мірі задачу вибіркового концентрування і розділення з подальшим визначенням малих кількостей цільового компоненту в багатокомпонентних системах із складною макроосною, наявністю елементів-аналогів без проведення додаткових аналітичних процедур [1-4].

Для вирішення зазначених задач перспективними є поліфункціональні сорбенти (ПФС) на основі органополімерної матриці та органічних реагентів з функціонально-аналітичними групами різної природи. Такі сорбенти повинні мати комплекс хіміко-аналітичних властивостей: виражені іонообмінні характеристики вихідної матриці для сорбційного вилучення макрокомпонентів; хімічно прищеплені фрагменти органічних реагентів повинні бути здатні до різного роду взаємодій з визначуваними мікрокомпонентами; сама органополімерна матриця, як носій сорбційно-активних форм визначуваних компонентів, була б придатна для прямого аналізу отриманих концентратів [5-7].

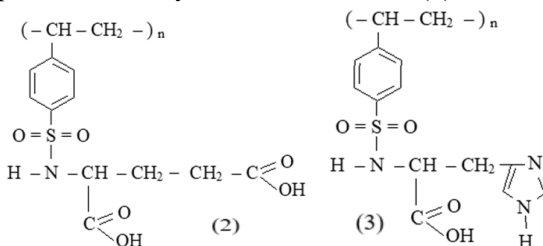
Даний розділ присвячено висвітленню хіміко-аналітичних та сорбційних властивостей поліфункціональних сорбентів на основі сильнокислотного сульфокатіоніту КУ-2-8 та амінокислот. Вибір амінокислот як модифікаторів матриці КУ-2-8 передусім обумовлено наявністю в їх структурі функціональних груп з різними кислотно-основними характеристиками. В свою чергу це визначає вибір «якірної» та комплексоутворюючих груп, відповідно реакційній здатності

сульфогруп КУ-2-8 і можливості закріплення амінокислот на поверхні за рахунок реалізації гідролітично стійкого сульфамідного зв'язку. Останнє має особливе значення, оскільки синтезовані ПФС передбачається використовувати в широкому інтервалі кислотності середовища [8].

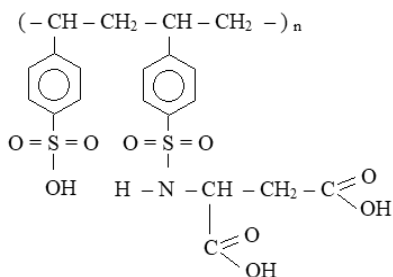
Основні етапи синтезу полягали у наступному: дією хлористого тіонілу на сульфогрупу матриці здійснювали її перетворення у сульфохлоридну. Для цього до 30 г катіоніту КУ-2-8, який поміщали в трьохгорлу колбу, при перемішуванні додавали 2 мл диметилформаміду і невеликими порціями 150 мл хлористого тіонілу [9]. Реакційну суміш перемішували 2 години при температурі 50 °С і 2 години при 80 °С. Сорбент відфільтровували і промивали на фільтрі тричі по 10 мл хлороформом. Потім переносили в колбу з 200 мл хлороформу і при інтенсивному перемішуванні додавали розчин, який містив 8 г гідрохлориду диметилового естеру аспарагінової (глутамінової) кислоти або дигідрохлориду метилового естеру гістидину в 20 мл дистильованої води та 50 мл триетиламіну. Синтез проводили протягом 2 годин при 40 °С. Після охолодження сорбент відфільтровували, промивали хлороформом і висушували на повітрі. Потім сорбент переносили у конічну колбу з 200 мл 0,1 М розчину NaOH і поміщали в апарат для струшування на 1 годину, відфільтровували та переводили в H<sup>+</sup>- форму. Нижче, у якості прикладу, приведена схема синтезу сорбенту, модифікованого аспарагіновою кислотою (1):



Аналогічно, у відповідності до наведеної схеми, отримані сорбенти з фрагментами глютамінової кислоти (2) і гістидину (3).

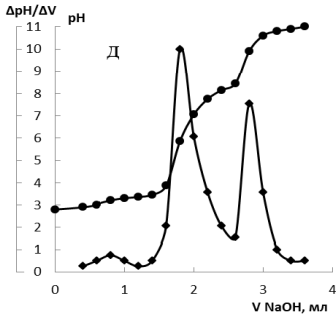
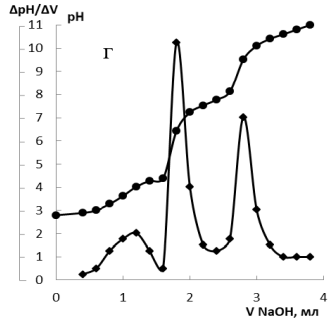
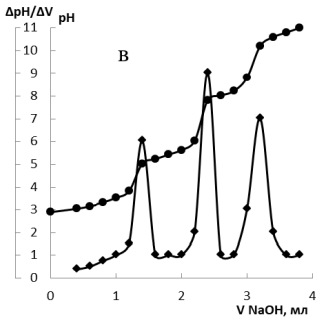
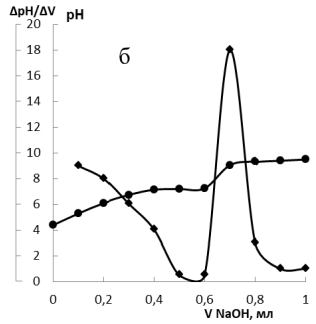
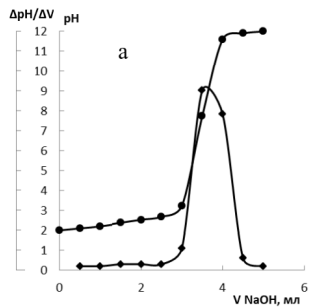


Ідентифікація синтезованих сорбентів виконана на основі порівняльного ІЧ спектроскопічного аналізу [10, 11]. ІЧ спектри поглинання в області 2000-400  $\text{cm}^{-1}$  реєстрували на спектрофотометрі IR-75. Зразки готували у вигляді суспензії в осушеному вазеліновому маслі і поміщали між дисками з KRS-5. В ІЧ спектрах синтезованих ПФС КУ-2-8-Asp, КУ-2-8-Glu і КУ-2-8-His поряд із смугами поглинання, які характеризують матрицю (валентні коливання бензольного кільця в області 1615-1410  $\text{cm}^{-1}$  і валентні коливання сульфогрупи 1215-1015  $\text{cm}^{-1}$ ), спостерігається смуга середньої інтенсивності в інтервалі 1715-1705  $\text{cm}^{-1}$ . Наявність такої смуги поглинання пов'язана з валентним коливанням  $-\text{COOH}$  груп, закріплених фрагментів відповідних амінокислот. Виявлення основних смуг поглинання вихідної матриці в ІЧ спектрах ПФС свідчить про часткову модифікацію поверхні КУ-2-8. Виходячи з результатів ІЧ спектроскопічних досліджень, якісний склад поверхневих функціональних груп ПФС може бути представлено наступним чином на прикладі КУ-2-8-Asp:

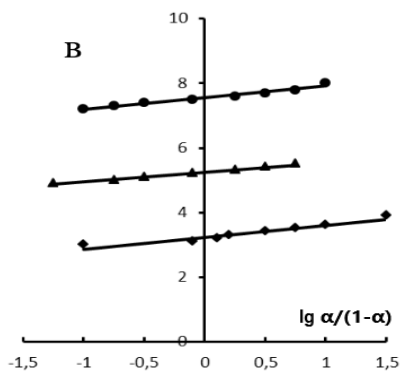
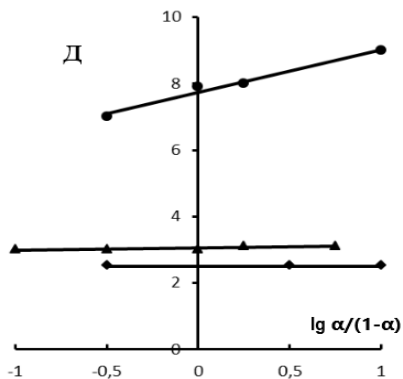
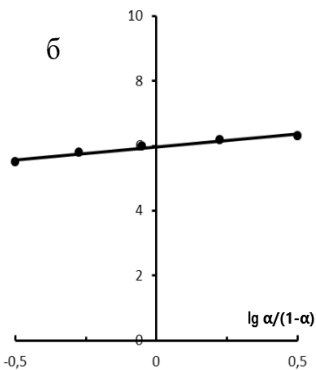
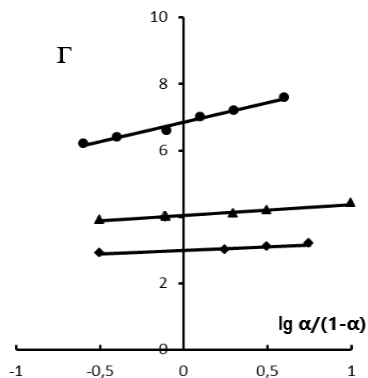
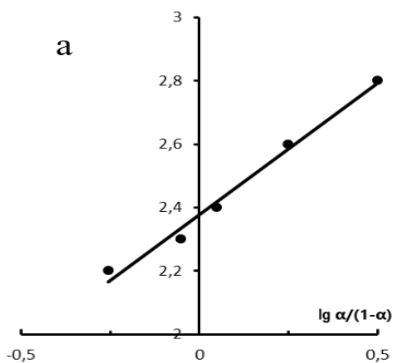


Для розрахування ступеня модифікації, визначення кількості іоногенних угруповань, а також їх уявних констант іонізації ( $\overline{pK}$ ) було використано метод рН-метричного титрування окремих наважок [1, 2, 5, 12]. Вимірювання рН рівноважного розчину гетерогенної системи, яка складалась з 0,1 г досліджуваного сорбенту і 10 мл дистильованої води проводили в статичних умовах при іонній силі 0,01 М NaCl і часу контакту фаз 20 хвилин. Титрування 0,104 М розчином NaOH виконано на іономірі рН-150 з хлоридсрібним та скляним електродами. Результати гетерогенного титрування, отримані знаходженням середнього значення з трьох вимірювань, оброблені у вигляді графічних залежностей в координатах рН - об'єм розчину NaOH,  $\Delta pH/\Delta V$  - об'єм розчину NaOH та рН -  $\lg \alpha/(1-\alpha)$  (Рис. 6.1, 6.2). Остання функціональна залежність дозволяє розрахувати  $\overline{pK}$  поверхневих іоногенних груп за величиною відрізка, який відсікається на осі рН. Значення  $\alpha$  (ступінь нейтралізації іоніту) знаходили, як відношення кількості іонізованих функціональних груп (кількість доданого лугу) до загальної кількості функціональних груп даного типу у взятій кількості сорбенту.

Як видно з рис. 6.1 на диференційних кривих титрування катіонітів КУ-2-8 і КБ-4 спостерігається тільки один максимум, який відноситься до нейтралізації сульфо- і карбоксильних груп відповідно, у той час як для синтезованих сорбентів характерною є наявність трьох максимумів різної інтенсивності, пов'язаних із відтитруванням матричних сульфогруп і функціональних груп прищеплених амінокислот.



**Рис. 6.1.** Криві гетерогенного титрування досліджуваних сорбентів (● - pH; ◆ - Δ pH):  
**а)** КУ-2-8;  
**б)** КБ-4;  
**в)** КУ-2-8-Asp;  
**г)** КУ-2-8-Glu;  
**д)** КУ-2-8-His.



**Рис. 6.2.** Залежність рН від  $\lg \alpha/(1-\alpha)$  для досліджуваних сорбентів:  
**а)** КУ-2-8;  
**б)** КБ-4;  
**в)** КУ-2-8-Asp;  
**г)** КУ-2-8-Glu;  
**д)** КУ-2-8-His.

На кривих титрування для всіх ПФС спостерігаються три точки еквівалентності, які відповідають числу іоногенних груп. Розраховані константи іонізації із графічних залежностей  $pH - \lg(\alpha/1-\alpha)$ , віднесення їх до відповідного типу функціональних груп, свідчить, що при гетерогенізації дикарбонових амінокислот (Asp і Glu) можливе роздільне визначення обох карбоксильних груп (табл. 6.1). При цьому кислотні властивості їх помітно слабшають в порівнянні з такими для вказаних амінокислот в розчинах, що обумовлено, як матричним ефектом так і взаємним впливом усіх наявних поверхневих груп.

Таблиця 6.1

**Уявні константи іонізації іоногенних груп**

Сорбент	$p\bar{K}$			
	$-\text{SO}_3\text{H}$	$-\text{COOH}_{(1)}$	$-\text{COOH}_{(2)}$	$=\text{NH}$
КУ-2-8	2,3	-	-	-
КУ-2-8-Asp	3,2	5,2	7,6	-
КУ-2-Glu	2,8	3,9	6,9	-
КУ-2-8-His	2,8	3,1	-	7,6

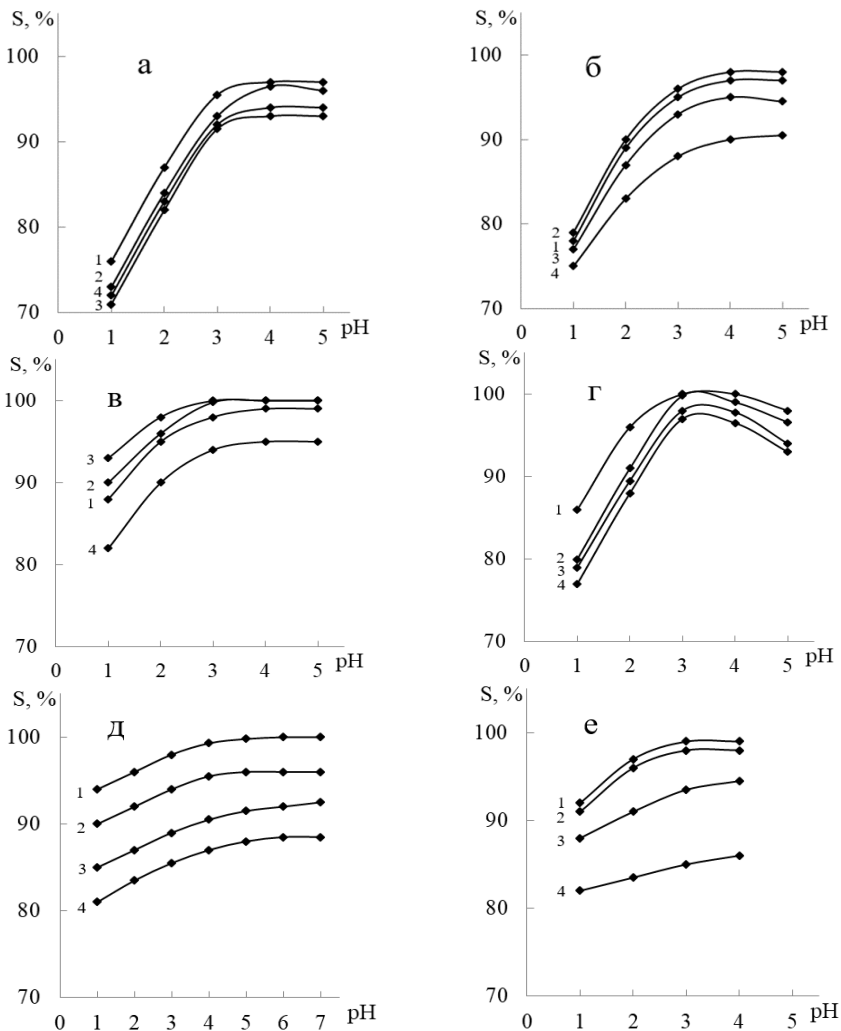
Встановлено, що ступінь модифікації для КУ-2-8-Asp складає 25,4%, для КУ-2-8-Glu – 22,4%, для КУ-2-8-His – 20,6%. Розраховані значення для статичної обмінної ємності (по  $\text{Na}^+$ , мг-екв/г) для КУ-2-8 – 4,65; КУ-2-8-Asp – 3,98; КУ-2-8-Glu – 4,20; КУ-2-8-His – 4,12, що узгоджується зі встановленим ступенем модифікації відповідних ПФС. Отримані дані вказують на збереження виражених іонообмінних властивостей вихідної матриці КУ-2-8 в синтезованих ПФС, а наявність слабокислотних карбоксильних груп закріплених амінокислот передбачає здатність їх участі в реакціях комплексоутворення.

## 6.2. Особливості сорбції катіонів металів поліфункціональними сорбентами на основі катіоніту КУ-2-8 та деяких амінокислот

Для підтвердження іонообмінної здатності синтезованих ПФС вивчені умови індивідуального та групового концентрування дво- і тризарядних іонів важких металів, які є основними забруднювачами природних вод і компонентами більшої частини стічних вод, в залежності від їх концентрації та кислотності середовища [13, 14]. Типові криві залежностей  $S = f(\text{pH})$  наведені на рис. 6.3 для всіх ПФС і вихідної матриці КУ-2-8. Як видно з рис. 6.3, загальним для досліджуваних металів є практично кількісне їх вилучення ( $S \geq 90\%$ ) в інтервалі pH 3÷5 сорбентами КУ-2-8, КУ-2-8-Asp, КУ-2-8-Glu, що свідчить про ідентичність механізму сорбції, а саме – йонному обміні по матричних сульфогрупах. Час встановлення сорбційної рівноваги складає 20-25 хв при максимальній концентрації металів  $2 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л у вихідному сорбційному розчині. Трохи знижений ступінь сорбції ( $S \approx 85\%$ ) для Fe(III) і Cr(III) у випадку КУ-2-8-His, обумовлений наявністю позитивного заряду на протонованому третинному атомі азоту імідазольного циклу фрагментів гістидину.

На хемосорбційну взаємодію за іонообмінним механізмом вказує і характер ізотерм сорбції, які виходять не з початку координат, а відсікають на осі ординат відрізок, який відповідає величині адсорбції при нульовій рівноважній концентрації металів. За ступенем адсорбційної спорідненості до поверхні метали розташовуються в наступному порядку:  $\text{Pb(II)} \geq \text{Cd(II)} > \text{Cr(III)} \geq \text{Fe(III)} > \text{Cu(II)} \approx \text{Ni(II)} \approx \text{Co(II)} \approx \text{Zn(II)}$ .

При груповому концентруванні указаних металів із розчинів із загальною концентрацією  $\sum C_{\text{Me}} = 8 \cdot 10^{-4}$  моль/л, pH 3,  $m_c = 0,1$  г,  $\tau = 25$  хв зберігається порядок зміни ступеня сорбції, відповідно їхній адсорбційній спорідненості: для Pb(II) і Cd(II)  $S = 100\%$ , Cr(III) і Fe(III)  $S = 94 \div 91\%$ , а для інших металів  $S = 87 \div 84\%$ . Видно, що кількісне вилучення високотоксичних Pb(II) і Cd(II) досліджуваними сорбентами можливе навіть в присутності інших металів.



**Рис. 6.3.** Залежність ступеня сорбції важких металів досліджуваними сорбентами від рН: **а)** Cu(II), **б)** Ni(II);  $C_{Me}=2 \cdot 10^{-3}$  моль/л; **в)** Cd(II), **г)** Pb(II), **д)** Cr(III), **е)** Fe(III);  $C_{Me}=1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. 1 - KY-2-8; 2 - KY-2-8-Asp; 3 - KY-2-8-Glu; 4 - KY-2-8-His.

### 6.3. Особливості аналітичного застосування поліфункціональних сорбентів на основі катіоніту КУ-2-8 та деяких амінокислот

Синтезовані ПФС використано для розробки методик сорбційно-атомно-абсорбційного визначення мікрокількостей Cd(II), Pb(II) і Cu(II), а також визначення Cr(VI) у вигляді його комплексу з дифенілкарбазидом методом спектроскопії дифузного відбиття.

Під час АА аналізу було використано атомізатор відкритого типу «піч в атмосфері повітря» [15-17]. Оптимізація умов АА аналізу виконана на прикладі катіоніту КУ-2-8 з відомим вмістом визначуваних металів. Встановлено, що неселективне поглинання матриці не перебиває основний сигнал і в процесі атомізації формується одиничний імпульс АА поглинання відповідного елемента. Проведено порівняння ефективності АА визначення Cd(II), Pb(II) і Cu(II) в фазі катіоніту КУ-2-8 і його модифікованих аналогів. Показано, що найбільше значення величини атомного поглинання визначуваних елементів спостерігається при їх вилученні із розчинів сорбентом КУ-2-8-Asp. Практично не відрізняються значення аналітичних сигналів при безпосередньому аналізі концентратів на основі КУ-2-8 і КУ-2-8-Glu; в даному випадку сорбент КУ-2-8-His виявився мало ефективним [18].

Проведені дослідження дозволили розробити методику АА визначення мікрокількостей Cd(II), Pb(II) і Cu(II) в природних водах із загальною мінералізацією не більш 10 г/л, після сорбційного концентрування на КУ-2-8-Asp [19]. Розраховані межі визначення при коефіцієнті концентрування  $K = 5 \cdot 10^3$  складають для Cd(II) –  $1 \cdot 10^{-5}$  мг/л, Pb(II) –  $4 \cdot 10^{-4}$  мг/л і Cu(II) –  $1 \cdot 10^{-3}$  мг/л. Ефективність розробленої методики апробована під час аналізу лікувально-профілактичних вод України і Молдови (табл. 6.2).

Правильність результатів була перевірена їх співставленням з даними екстракційно-атомно-абсорбційного методу [20]. Встановлено, що отримані в експедиційних умовах концентрати визначуваних металів можуть бути придатні для подальшого АА

аналізу протягом тривалого (місяць і більше) проміжку часу з практично незмінними метрологічними характеристиками.

Таблиця 6.2

**Результати визначення кадмію, свинцю і міді  
в природних водах запропонованим  
сорбційно-атомно-абсорбційним (I) і екстракційно-атомно-  
абсорбційним методами (II) (n = 5; P = 0,95)**

Об'єкт аналізу	Загальна мінералізація, г/л	Метал	Знайдено, мкг/л (I)	S <sub>r</sub>	Знайдено, мкг/л (II)	S <sub>r</sub>
Мінеральна вода «Золотоніська» Черкаська обл., м. Золотоноша	7,9	Cd	0,92 ± 0,06	0,06	0,87 ± 0,14	0,14
		Pb	6,0 ± 0,6	0,08	5,5 ± 0,7	0,11
		Cu	5,4 ± 0,7	0,10	5,2 ± 0,7	0,11
Мінеральна вода «Красногорська» Черкаська обл., м. Золотоноша	3,6	Cd	0,97 ± 0,07	0,06	1,0 ± 0,15	0,12
		Pb	5,5 ± 0,5	0,07	5,8 ± 0,7	0,10
		Cu	9,4 ± 0,7	0,06	8,9 ± 0,9	0,09
Мінеральна вода «Вільхівчанка» Хмельницька обл., с. Вільхівці	0,67	Cd	0,39 ± 0,03	0,07	0,42 ± 0,07	0,13
		Pb	22,0 ± 2,5	0,09	25,0 ± 3,0	0,10
		Cu	5,4 ± 0,6	0,09	5,8 ± 0,7	0,10
Мінеральна вода «Куяльник», м. Одеса	3-4	Cd	0,75 ± 0,07	0,08	0,80 ± 0,09	0,09
		Pb	24,0 ± 3,9	0,13	24,0 ± 4,2	0,14
		Cu	11,2 ± 1,4	0,10	11,01 ± 1,6	0,12
Мінеральна вода «Дністрянка», Молдова, санаторій «Днестр»	4,9	Cd	1,0 ± 0,06	0,05	0,90 ± 0,11	0,10
		Pb	23,0 ± 3,4	0,12	22,0 ± 4,1	0,15
		Cu	12,0 ± 1,5	0,10	12,0 ± 1,8	0,12
Водопровідна вода, м. Одеса	1,5	Cd	0,95 ± 0,11	0,09	1,0 ± 0,1	0,09
		Pb	9,80 ± 0,8	0,07	9,8 ± 1,0	0,08
		Cu	9,0 ± 0,5	0,04	8,8 ± 0,7	0,06
Вода артезіанська, м. Одеса	1,0	Cd	0,50 ± 0,04	0,07	0,48 ± 0,07	0,12
		Pb	12,0 ± 1,5	0,10	12,0 ± 1,8	0,12
		Cu	6,4 ± 0,6	0,08	6,5 ± 0,8	0,10

Продемонстровано можливості катіоніту КУ-2-8 і ПФС як носіїв комплексу ДФК з Cr(VI) для твердофазно-спектрофотометричного визначення його мікрокількостей ( $\geq 1 \cdot 10^{-2}$  мг/л) [21]. Попередніми дослідженнями було встановлено, що кращі сорбційні характеристики по відношенню до катіонного комплексу ДФК з Cr(VI) мають КУ-2-8 і КУ-2-8-Glu; смінь за вилученим комплексом складає  $\sim 0,4$  мг/г. На основі вивчення спектрів дифузного відбиття аналізованих концентратів була вибрана робоча довжина хвилі  $\lambda_{\max} = 590$  нм (в розчинах  $\lambda_{\max} = 540$  нм). Придатність досліджуємих систем «сорбент-комплекс Хрому(VI)» для визначення мікрокількостей Cr(VI) оцінювали за графічним залежностями в координатах  $F(R) = f(C_{Cr(VI)})$ , де  $F(R)$  – функція Кубелки-Мунка. Показано, що лінійність даної залежності зберігається в інтервалі концентрацій  $0,01 \div 0,10$  мг/л Cr(VI) при загальній мінералізації досліджуємих розчинів до 5 г/л. Результати визначення Cr(VI) в водах методом спектроскопії дифузного відбиття, з оцінкою метрологічних характеристик за градувальним графіком (I) і за методом стандартних добавок (II) представлені в табл. 6.3.

Таблиця 6.3

**Результати визначення Хрому(VI) в водах (мг/л)  
методом спектроскопії дифузного відбиття (n = 5; P = 0,95)**

Об'єкт аналізу	КУ-2-8				КУ-2-8-Glu			
	I	S <sub>r</sub>	II	S <sub>r</sub>	I	S <sub>r</sub>	II	S <sub>r</sub>
Дистильована вода	0,012 ±0,002	0,10	0,013 ±0,002	0,11	0,010 ±0,001	0,09	0,010 ±0,001	0,10
Водопровідна вода	0,032 ±0,005	0,12	0,030 ±0,005	0,12	0,031 ±0,004	0,11	0,032 ±0,005	0,12
Мінеральна вода «Куяльник»	0,035 ±0,006	0,13	0,034 ±0,006	0,14	0,034 ±0,006	0,13	0,034 ±0,006	0,13

Висока відтворюваність коефіцієнтів відбиття, визначуваних протягом тривалого часу (10-15 днів), низька межа визначення (0,01 мг/л), доступність носіїв аналітичної форми, свідчать про можливість використання досліджуємих систем, як експресного, чутливого тест-методу на Cr(VI).

Окремої уваги заслуговує дослідження сорбційного концентрування мікрокількостей Mo(VI) і W(VI) в залежності від кислотності та йонної сили середовища, присутності іонів Cu(II), Fe(III) і Cr(III), а також КПАР – етонію (ЕТ) і цетилпіридиній хлориду (ЦП); вивченню і оптимізації умов розділення Mo(VI) і W(VI) в багатокомпонентних розчинах з використанням ПФС. Вибір ЕТ і ЦП обумовлений їх вираженим дифільним характером, а також різницею в числі позитивних зарядів і вуглеводневих радикалів [22, 23].

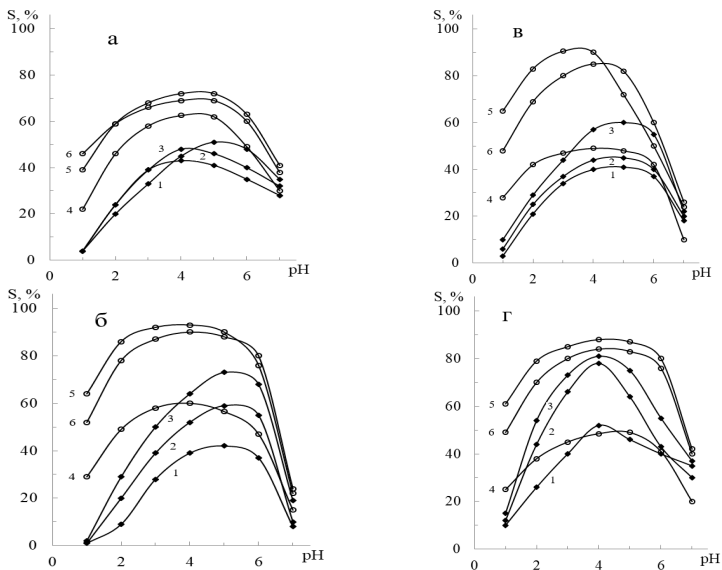
Встановлено, що при оптимальному рН 4-5 ступінь вилучення досліджуваних елементів Me(VI) із їх індивідуальних сорбційних розчинів при  $C_{Me(VI)} = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $m_c = 0,1$  г і  $\tau = 20 \div 25$  хв для всіх ПФС і вихідної матриці КУ-2-8 досягає для Mo(VI) 40÷45%, а для W(VI) 50÷60%. Показано, що зі зміною йонної сили розчину від 0,01 до 1 моль/л солей натрію, ступінь сорбції Me(VI) в системах КУ-2-8-Me(VI) знижується від можливо максимального в індивідуальних розчинах на 20÷30%. Такий саме ефект спостерігається і при наявності в сорбційних системах КУ-2-8-Me(VI) іонів Cu(II), Fe(III) і Cr(III), з загальною концентрацією цих елементів  $\sum C_{Me} = 9 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Зниження ступеня сорбції Mo(VI) і W(VI) в цих випадках пов'язано з конкурентною сорбцією одно-, дво-, і тризарядних іонів за іонообмінним механізмом по  $-SO_3H$  групах катіонів КУ-2-8. Присутність в системах КУ-2-8-Me(VI) ЕТ або ЦП в концентраціях  $1 \cdot 10^{-5}$ ;  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, відповідно, призводить до незначного підвищення сорбції Mo(VI) і W(VI), приблизно на 10% від максимально можливої у відсутності КПАР.

Цілком інший порядок зміни ступеня сорбції Mo(VI) і W(VI) відзначено в системах ПФС-Me(VI). Так, присутність іонів натрію до 1 моль/л, або іонів Cu(II), Fe(III) і Cr(III) з концентрацією  $\sum C_{Me} = 9 \cdot 10^{-5}$  моль/л, призводить до збільшення сорбції Me(VI) на 20÷30%. Цей факт пояснюється тим, що в багатокомпонентних системах «ПФС-Me(VI)-іони металів», Mo(VI) і W(VI) сорбуються по  $-COOH$  групах фрагментів амінокислот ПФС, а катіони інших металів по матричних  $-SO_3H$  групах. Ще в більшій мірі виявляється позитивний ефект збільшення сорбції Mo(VI) і W(VI) в системах ПФС-

Me(VI) в присутності ЕТ і ЦП. При цьому, в залежності від концентрації останніх, максимальне вилучення Mo(VI) досягає ~ 75%, W(VI) – більше 90%. Відмічено, що ЕТ в більшій мірі, ніж ЦП позитивно впливає на кількісне вилучення Mo(VI) і W(VI) [24].

Для пояснення виявленого факту досліджені закономірності та особливості адсорбційної взаємодії ЕТ і ЦП з ПФС та їх матрицею КУ-2-8 [25]. На основі порівняльного рН-метричного вивчення зміни концентрацій  $H^+$  в системах з КУ-2-8-КПАР і ПФС-КПАР, розрахунку величин адсорбції КПАР в області концентрацій від молекулярного до міцелярного ступеня дисперсності, запропоновані схеми можливих гетерогенних рівноваг, а також способи орієнтації КПАР по іоногенних групах сорбентів, відповідно до числа позитивних зарядів і розмірів вуглеводневих радикалів. Встановлено, що ЕТ сорбується переважно по  $-COOH$  групах прищеплених амінокислот, а ЦП, за рахунок його менших геометричних розмірів, здатний проникати між фрагментами амінокислот і адсорбуватися по матричних сульфогрупах. Таким чином, ЕТ в більшій мірі, ніж ЦП сприяє руйнуванню найближчого до  $-COOH$  груп гідратного оточення за рахунок гідрофобного ефекту, що в свою чергу призводить до зміни реакційної здатності цих груп і можливості більш активно брати участь в хемосорбційному процесі з сорбційноактивними формами Mo(VI) і W(VI).

На рис. 6.4 наведено функціональні залежності  $S = f(pH)$  для систем КУ-2-8-Me(VI), КУ-2-8-Me(VI)-ЕТ, ПФС-Me(VI) і ПФС-Me(VI)-ЕТ. Порівняння представлених залежностей показує на повну їх тотожність зі збереженням сорбційних закономірностей, а відмінності, що спостерігаються, мають тільки кількісний характер. Для пояснення куполоподібної форми  $S = f(pH)$  залежностей застосовано основні положення аквакислотної моделі «неоднорідного сорбату», яка базується на простих закономірностях мономерного гідролізу багатозарядних іонів. Згідно з даною моделлю, загальна картина, яка описує процеси сорбції в широкому інтервалі рН, характерна для сорбуємих компонентів, які схильні до гідролізу і мають близький склад йонно-молекулярних форм.



**Рис. 6.4.** Залежність ступеня сорбції Mo(VI) і W(VI) від pH: 1 - Mo(VI); 2 - Mo(VI):ET=1:1; 3 - Mo(VI):ET=1:10; 4 - W(VI); 5 - W(VI):ET=1:1; 6 - W(VI):ET=1:10. **а)** КУ-2-8; **б)** КУ-2-8-Asp; **в)** КУ-2-8-Glu; **г)** КУ-2-8-His;  $C_{Me(VI)} = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Вважається, що висхідна гілка  $S = f(\text{pH})$  залежності відповідає зменшенню конкурентної дії іонів водню сорбуєними формам з ростом pH, а низхідна гілка свідчить про виникнення і накопичення в системі форм, які не сорбуються. Враховуючи природу функціональних груп досліджуваних сорбентів, склад і кислотно-основні властивості рівноважних форм Mo(VI) і W(VI) в сорбційних системах, що розглядаються, висловлено припущення, що найбільш вірогідною сорбційно-активною формою є молекули молібденової і вольфрамової кислоти. Даний хемосорбційний процес може бути представлено наступною схемою:



Як видно з рис. 6.4 (криві б, в, г), помітні відмінності в ступені сорбції Мо(VI) і W(VI) поліфункціональними сорбентами в присутності ЕТ спостерігаються при рН 1-2. Так, для системи «КУ-2-8-His-Me(VI)-ЕТ» різниця в сорбції ( $\Delta S$ ) Мо(VI) і W(VI) складає  $\sim 42\%$ , для «КУ-2-8-Glu-Me(VI)-ЕТ»  $\Delta S \sim 60\%$  і досягає свого максимального значення ( $\Delta S \sim 72\%$ ) в системі «КУ-2-8-Asp-Me(VI)-ЕТ». Ефект, що спостерігається, обумовлено різницею в ступені дисоціації молібденової і вольфрамової кислот при рН 1-2, а також, як відомо, підвищеною спорідненістю останньої до карбоксильних груп.

Підтвердженням стійкості поверхневого комплексу, закріпленого за рахунок хемосорбції, є результати десорбції різними об'ємами кислотних і лужних елюентів (0,1 М НСl, CH<sub>3</sub>COOH і NaOH). Кількісна десорбція Мо(VI) і W(VI) з поверхні ПФС можлива тільки 0,1 М NaOH об'ємом 75 мл. Кислотні елюенти десорбують Мо(VI) на 20–50%, а W(VI) десорбується слабше і ступінь десорбції не перевищує 18%. На основі отриманих даних вивчено можливість сорбційного розділення Мо(VI) і W(VI) з використанням ПФС в багатокомпонентних модельних системах (табл. 6.4).

Таблиця 6.4

**Результати сорбційного концентрування і розділення  
мікрокількостей Мо(VI) і W(VI) в модельних системах  
( $C_{\text{Me(VI)}} = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л; рН 1,5;  $m = 0,2$  г;  $\tau = 25$  хв)**

№ п/п	Мольне відношення	S%			
		КУ-2-8-Asp		КУ-2-8-Glu	
		Мо(VI)	W(VI)	Мо(VI)	W(VI)
1.	Мо(VI):ЕТ = 1:1	8,0		15,0	
2.	W(VI):ЕТ = 1:1		80,0		75,0
3.	Мо(VI):Cr(III):Fe(III):Cu(II) = 1:1:1:1	12,0		17,5	
4.	W(VI):Cr(III):Fe(III):Cu(II) = 1:1:1:1		72,0		65,0
5.	Мо(VI):W(VI):ЕТ = 1:1:1	6,5	85,0	11,0	80,5
6.	Мо(VI):W(VI):Cr(III):Fe(III):Cu(II):ЕТ = 1:1:1:1:1:1	не сорбується	87,5	8,0	82,0

№ п/п	Мольне відношення	S%			
		KY-2-8-Asp		KY-2-8-Glu	
		Mo(VI)	W(VI)	Mo(VI)	W(VI)
7.	Mo(VI):W(VI):Cr(III):Fe(III):Cu(II):ET = 1:1:10:10:10:1	не сорбується	92,5	5,5	85,0

За результатами проведених досліджень розроблено спектрофотометричну методику визначення Mo(VI) в сплавах на нікелевій основі з попереднім сорбційним відділенням елементів макрооснови, елемента-аналога W(VI), а також елементів, які заважають його фотометричній реакції. Правильність і точність методики перевірено на стандартних зразках складу нікелевих сплавів (атестований вміст елементів в масових долях, %).

Сплав Н 8 (ГСО 1608-79): C – 0,02; Mn – 0,024; Si – 0,156; S – 0,0049; Cr – 14,07; Ti – 1,96; V – 0,51; Fe – 0,65; W – 6,04; B – 0,013;

**Mo** – 3,68 (знайдено – 3,67±0,18,  $S_r = 0,04$ ).

Сплав Н 9<sub>а</sub> (ГСО 2528-83): C – 0,0112; Mn – 0,281; Si – 0,53; Cr – 16,53; Ti – 1,89; Fe – 8,02; W – 3,02; B – 0,0099; Cu – 0,049; Al – 1,69; Nb – 0,72;

**Mo** – 2,51 (знайдено – 2,50±0,12,  $S_r = 0,04$ ).

Сплав Н 15 (ГСО 1609-79): C – 0,05; Mn – 0,048; Si – 0,214; S – 0,0031; Cr – 10,02; Ti – 2,53; V – 0,33; Fe – 0,53; W – 5,50; B – 0,020; P – 0,0027; Cu – 0,017; Al – 4,01; Co – 15,08;

**Mo** – 5,50 (знайдено – 5,50±0,34,  $S_r = 0,05$ ).

Показано, що визначення Mo(VI) в подібних сплавах можливе до чотирикратного надлишку W(VI) із задовільними метрологічними характеристиками. Запропонована методика відрізняється насамперед експресністю та достатньою точністю результатів аналізу.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 6

1. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. – М.: Мир, 1985. – 577 с.
2. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). – М.: Химия, 1980. – 336 с.
3. Определение малых концентраций элементов. – М.: Наука, 1986. – 280 с.
4. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. – М.: Химия, 1982. – 288 с.
5. Мясоедова Г.В., Савин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. – М.: Наука, 1984. – 171 с.
6. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. – М.: Мир, 1971. – 263 с.
7. Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М., Чачко А.И., Самойленко Г.В. // Вісник Одеського національного університету. – 2002. – Т. 6. – № 7-8. – С. 215-221.
8. Чеботарьов А.Н., Щербакова Т.М. // Актуальні проблеми аналітичної хімії. Матеріали сесії Наукової ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія». Тези доповідей. – Ужгород, 19-23 травня 2003 р. – С. 20.
9. Вейганд-Хильгетаг Г. Методы эксперимента в органической химии. – М.: Химия, 1968. – 944 с.
10. Казицына Л.А., Куплетская Н.В. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии в органической химии. – М.: МГУ, 1979. – 238 с.
11. Семушин А.М., Яковлева В.А., Иванова Е.В. Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов. – Л.: Химия, 1980. – 96 с.
12. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. – М.: Химия, 1976. – 208 с.
13. Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М., Савенко Г.И., Борисюк Н.А. // Материалы науч.-техн. семинара «Современные методы анализа промышленных материалов и природных объектов». – Часть II. –

- Санкт-Петербург: О-во «Знание» РСФСР. ЛДНТП, 1992. – С. 10-14.
14. Чеботарьов О.М., Щербакова Т.М. // Тези доповідей Всеукраїнської конференції з аналітичної хімії, присвяченої 90-річчю від дня народження академіка А.К.Бабка. – Київ, 1995. – С. 109.
  15. Б.В. Львов, Л.П. Кругликова, Д.А. Кацков, В.И. Манчиков // Журнал прикладной спектроскопии. – 1976. – Т. 24. – № 2. – С. 372-374.
  16. Захария А.Н., Чеботарев А.Н., Шериф Буктит М., Нестерова Л.И. // Укр.хим.журн. – 1994. – Т. 60. – № 10. – С. 692-695.
  17. Захария А.Н., Щербакова Т.М., Тайлакова Г.О. // Зав.лаборатория. – 1985. – Т. 51. – № 11. – С. 35-37.
  18. Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М., Захария А.Н. // Укр.хим.журн. – 1997. – Т. 63. – № 6. – С. 127-130.
  19. Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М., Топоров С.В., Никипелова Е.М. // Медицинская реабилитация, курортология, физиотерапия. – 1998. – № 1. – С. 48-50.
  20. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. – М.: Химия, 1987. – 304 с.
  21. Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М., Гузенко Е.М., Мизюк А.И. // Тези доповідей Всеукраїнської (з міжнародною участю) конференції з аналітичної хімії, присвяченої 100-річчю з дня народження професора М.П. Комаря. – Харків, 2000. – С. 88.
  22. Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М., Паладенко Т.В. // Укр. хим. журн. – 1997. – Т. 63. – № 11. – С. 16-23.
  23. Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М. // Укр. хим. журн. – 1996. – Т. 62. – № 8. – С. 100-105.
  24. Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М. // Укр. хим. журн. – 2000. – Т. 66. – № 1-2. – С. 112-115.
  25. Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М., Паладенко Т.В., Кулалаева Н.В. // Укр. хим. журн. – 2003. – Т. 69. – № 8. – С. 80-84.

## РОЗДІЛ 7

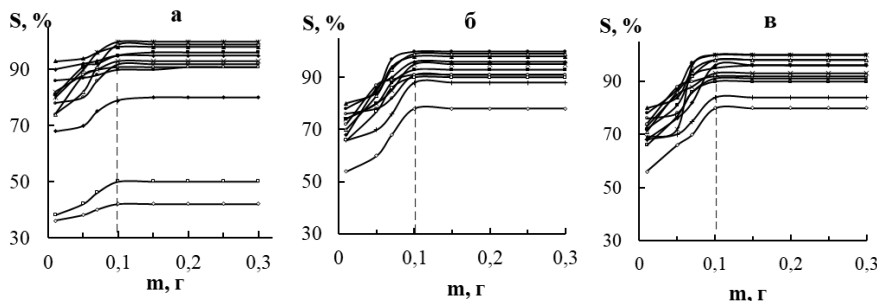
### СОРБЦІЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ КАТІОНІВ МЕТАЛІВ ГІДРАТОВАНИМИ ОКСИДАМИ КРЕМНІЮ(IV), ОЛОВА(IV) І ТИТАНУ(IV), ЇХ АЛКІЛОВАНИМИ АНАЛОГАМИ ТА ЇЇ ЗАСТОСУВАННЯ В АНАЛІЗІ

Незважаючи на значні досягнення у вивченні механізму сорбції катіонів металів (**КМе**) на поверхні  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [1-15], багато питань цієї важливої проблеми досі залишаються невирішеними. Найбільш відомі сорбційні процеси, такі як іонообмін, комплексоутворення, утворення водневих зв'язків і йонних пар, можна описати з позицій протолітичної теорії кислот і основ. При цьому основною характеристикою, що відповідає за відмінності в сорбції, можуть бути кислотно-лужні властивості компонентів гетерогенної системи. Оскільки інтерес представляють сорбенти,  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , гідроксильні групи яких близькі за протолітичними характеристиками, що дозволяє при незмінному механізмі сорбції помітити тонкі відмінності сорбційної здатності оксигідратів. Тому, для можливості порівняння адсорбційної здатності досліджуваного  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  були відібрані діоксиди, що мають аналогічні значення  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ , питомої поверхні і концентрації ОН-групи - аеросил А-300, гідратований діоксид олова (**ГДО**) і гідратований діоксид титану (**ГДТ**) (табл. 7.1). При цьому з урахуванням визначального впливу адсорбованого шару води при утворенні адсорбційних центрів  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , а також його ролі, поряд з кислотністю середовища, в утворенні складу йонно-молекулярних форм (**ЙМФ**) і виділенні з них найбільш сорбційноактивних, необхідність в враховувати внесок адсорбованої води в формування сорбційного механізму **КМе**  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Видимо, вплив гідролізу **КМе** на механізм їх сорбції має яскраво проявлятися для легко гідролізуємих катіонів (**ЛГК**), наприклад, елементів алюмінієвої підгрупи. Тому метою подальших експериментів є вивчення механізму та оптимізація сорбційних умов аналогових елементів Al(III), Ga(III), In(III), а також елементів, що розрізняються за кислотно-лужними характеристиками (Sb(III), Bi(III), Ti(IV), Fe(III), Cr(III), Zn(II), Co(II), Pb(II), Ni(II)) на поверхні  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  з урахуванням участі адсорбованої

води в сорбційних процесах і кислотно-основних характеристик компонентів гетерогенних систем.

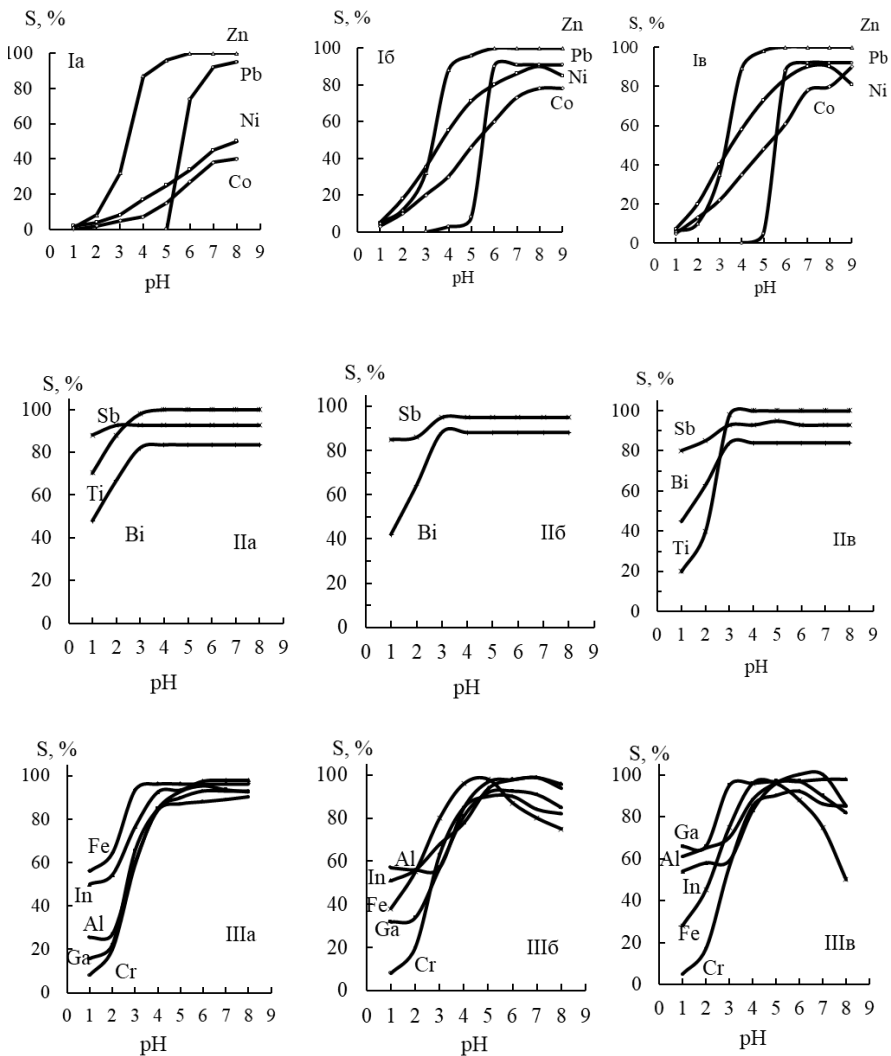
### 7.1. Оптимізація сорбційних умов Sb(III), Bi(III), Ti(IV), Al(III), Ga(III), In(III), Fe(III), Cr(III), Zn(II), Co(II), Pb(II), Ni(II) з водних розчинів з гідратованими діоксидами

Для визначення механізму сорбції КМе гідратованими діоксидами в першу чергу необхідно встановити оптимальні сорбційні умови для всіх розглянутих гетерогенних систем, тобто визначити такі значення сорбційних параметрів (маса наважки сорбенту, значення рН, час контакту фази), при яких досягається максимальний ступінь вилучення цих елементів з водних розчинів [16]. На підставі попередніх дослідів було встановлено, що 60 хвилин достатньо для проведення дослідів в тих же умовах і досягнення повноти вилучення. З рис. 7.1 видно, що сорбційна рівновага в досліджуваних системах встановлюється при співвідношенні твердої (Т) та рідкої (Р) фаз Т:Р = 1:250, і не залежить від характеру сорбованого іона і  $\text{E}\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Тому в ході наступних дослідів всі досліджувані сорбційні системи містили 0,1 г оксигідратного сорбенту і  $25 \text{ см}^3$  водного розчину із заданою концентрацією відповідного КМе.



**Рис. 7.1.** Залежність ступеня сорбції досліджуваного КМе (— $\Delta$ — Zn(II), — $\circ$ — Pb(II), — $\diamond$ — Co(II), — $\square$ — Ni(II), —ж— Ti (IV), — $\times$ — Sb(III), —+— Bi(III), — $\blacksquare$ — Ga(III), — $\blacktriangle$ — In(III), — $\bullet$ — Al(III), — $\blacklozenge$ — Fe(III), — $\ominus$ — Cr(III)) гідратовані діоксидами: а) А-300; б) ГДТ; в) ГДО від маси сорбенту.

Одним з найважливіших параметрів, що визначають ефективність сорбційних процесів, є рН середовища. Значення рН, з одного боку, визначає різноманітність ЙМФ КМе, а з іншого - впливає на стан адсорбційних центрів поверхні сорбенту. Тому вивчення впливу кислотності середовища на сорбцію вищевказаних елементів поверхнею  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$   $S = f(\text{pH})$ , розкриє найбільш загальні тенденції, що відображають взаємозв'язок між сорбційною спорідненістю компонентів гетерогенних систем і їх природою, яка в даному випадку необхідна для побудови реальної моделі сорбційного процесу. Аналіз форм отриманих залежностей дозволив сформувати три групи елементів відповідно до типу кривої. Типові криві залежності  $S = f(\text{pH})$  для КМе, які гідролізуються при рН 6÷8 -  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  представлені на рис. 7.2 (I а, б, в); для розчинів ЛГК, гідроліз яких відбувається в кислій області -  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Ti(IV)}$  і  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  - на рис. 7.2 (II а, б, в) і (III а, б, в) відповідно. У табл. 7.1 представлені значення рН, що відповідають максимальній сорбції досліджуваних елементів  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{pH}_{\text{opt}}$ , значення  $\text{pH}_{1/2}$  - значення рН, що відповідає 50% сорбції досліджуваних елементів (сорбційний індекс), а також основні фізико-хімічні характеристики сорбованого КМе, де  $\text{pK}_\Gamma$  - константи гідролізу ЙМФ КМе,  $\text{pH}_{\text{M(OH)}_n}$  є рН початку утворення нейтральної гідроксоформи для цього елемента. Як впливає з рис. 7.2 (I а, б, в), для КМе  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , які гідролізуються в лужній області, максимальне вилучення їх відбувається при  $\text{pH}_{\text{opt}}$  6÷8, що означає набагато більше, ніж  $\text{pH}_{\text{гнз}}$  для А-300, ГДТ і ГДО (табл. 7.1). Однак, зазначене значення  $\text{pH}_{\text{opt}}$  для  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  близьке до значення  $\text{pH}_{\text{M(OH)}_n}$  в розбавлених водних розчинах, що дорівнює 6,0; 7,8; 8,0 і 9,0 відповідно. Це дозволяє стверджувати, що в даному випадку пріоритетною формою як сорбату є нейтральна молекула  $\text{Me(OH)}_2$ , наявність якої в розчині обумовлює їх максимально можливе вилучення А-300, ГДТ і ГДО. З іншого боку, як впливає з рис. 7.2 (I а, б, в), максимум сорбції для цих елементів також пов'язаний з кислотно-лужними властивостями цих сорбентів. Таким чином, у випадку з аеросилом А-300 як більш кислим  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (табл. 7.1) сорбція  $\text{Ni(II)}$  і  $\text{Co(II)}$  не перевищує  $\approx 50\%$  і  $\approx 40\%$ , на відміну від ГДО, де ступінь їх вилучення досягає  $\approx 90\%$  і  $\approx 80\%$ , відповідно.



**Рис. 7.2.** Залежність ступеня сорбції досліджуваних катіонів оксигідратними сорбентами від рН розчину: **а** – А-300; **б** – ГДТ; **в** – ГДО. **I:** – $\Delta$ –Zn(II), – $\circ$ –Pb(II), – $\diamond$ –Co(II), – $\square$ –Ni(II); **II:** –ж–Ti(IV), – $\times$ –Sb(III), –+–Bi(III); **III:** – $\blacksquare$ –Ga(III), – $\blacktriangle$ –In(III), – $\bullet$ –Al(III), – $\blacklozenge$ –Fe(III), – $\circ$ –Cr(III).

Помітне вилучення цих елементів при  $pH_{\text{онт}} 7 \div 8$ , з нашої точки зору, в основному обумовлена утворенням олових зв'язків між нейтральною молекулою  $Me(OH)_2$  і недисоційованими поверхневими групами, а також за рахунок електростатичної взаємодії між рештою не повністю гідратованими катіонними формами металів і частково депротонованими гідроксогрупами  $EO_2 \cdot nH_2O$ . Підтвердженням цього може бути практично повна відсутність сорбції  $Ni(II)$  і  $Co(II)$  при  $pH$  1 і 2 на аеросилі А-300 і їх незначна сорбція (15–20%) ГДО у зв'язку з тим, що в цій області  $pH$  вони знаходяться виключно у вигляді негідратованих катіонів ( $Ni^{2+}$  і  $Co^{2+}$ ), а поверхня розглянутого  $EO_2 \cdot nH_2O$  має невеликий позитивний заряд за рахунок часткової протонізації поверхневих  $OH$ -груп.

Таблиця 7.1

**Константи мономерного гідролізу [17] йонно-молекулярних форм досліджуваних елементів і  $pH$  їх максимального ( $pH_{\text{онт}}$ ) і половини ( $pH_{1/2}$ ) сорбції на гідратованих діоксидах А-300, ГДО, ГДТ**

М	$K_f$ $M^{n+}$	$pK_f$ $M(OH)^+_{n-1}$	$pH_{M(OH)_n}$	$pH_{1/2}$			$pH_{\text{онт}}$		
				А-300	ГДО	ГДТ	А-300	ГДО	ГДТ
<b>Sb</b>	-0,61	1,05	0,5	-2,0	-2,0	-1,5	2,0	3,0	3,0
<b>Bi</b>	1,30	2,40	0	0,5	1,0	1,0	3,0	3,0	3,0
<b>Ti</b>	-0,70	3,24	1,0	-0,2	-2,0	-	3,0	3,0	–
<b>Ga</b>	2,90	4,40	3,0	2,0	1,5	2,0	4,0	4,0	5,0
<b>In</b>	3,50	5,10	4,5	2,0	1,7	2,0	4,0	5,0	5,0
<b>Al</b>	5,00	6,00	6,0	2,5	2,5	3,0	4,0	5,5	6,0
<b>Fe</b>	2,58	5,61	4,0	1,5	2,0	2,0	3,5	4,0	4,0
<b>Cr</b>	4,20	6,80	6,0	2,5	2,8	3,0	4,5	5,0	5,0
<b>Zn</b>	7,7	9,10	6,0	4,0	4,0	4,5	5,0	5,0	5,0
<b>Pb</b>	7,50	10,0	7,8	3,5	3,5	4,0	6,0	7,0	7,0
<b>Ni</b>	9,00	-	8,0	5,0	4,0	5,0	8,0	8,0	8,0
<b>Co</b>	9,80	-	9,0	6,0	5,0	5,5	8,0	8,0	8,0

Дещо інша сорбційна поведінка  $KMe$  на  $EO_2 \cdot nH_2O$  (рис. 7.2 (II а, б, в) і (III а, б, в)) характеризує елементи, гідроліз яких починається в

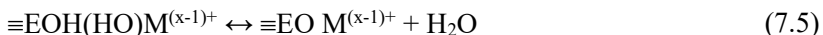
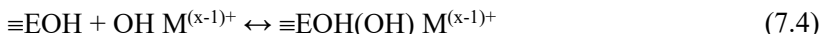
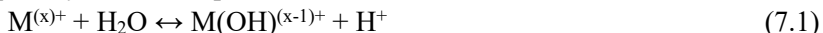
кислій області (рН 0÷5, табл. 7.1). На відміну від  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , сорбційна екстракція ЛГК в різному ступені інтенсивності відбувається у всій досліджуваній області рН (1÷9). При цьому всі без винятку ЛГК помітно сорбуються (25÷90%) навіть при рН 1, а практично повне вилучення ЛГК відбувається в області рН 3÷5, тобто поблизу значення  $pH_{ТНЗ}$  відповідне  $EO_2 \cdot nH_2O$  (табл. 7.1). Це пов'язано з тим, що сорбція в даному випадку здійснюється за рахунок комплексоутворення між нейтральними молекулами сорбату, які утворюються в розчині вже в кислих середовищах (рН 1÷4), і поверхневими нейтральними гідроксильними групами, як тільки вони з'являються на поверхні в результаті депротонізації спочатку частково протонованих гідроксильних груп ( $\equiv EOH_2^+$ ).

Для ряду елементів (Al(III), Ga(III) і Fe(III)) при рН > 6 (особливо для ГДО і ГДТ) спостерігається зниження сорбції в межах 30-50%. Можна припустити, що таке зниження сорбції для цих елементів пов'язане з утворенням аніонних гідроксоформ, що відповідає за їх відштовхування від частково депротонованих гідроксогруп поверхні. Таким чином, можна стверджувати, що основною сорбційно-активною формою для усіх досліджуваних елементів є нейтральні гідроксоформи. Однак для ЛГК, як видно з рис. 7.2 (II а, б, в) і (III а, б, в), механізм сорбції ускладнений: з одного боку, відбувається помітне відновлення в кислій області (рН 1-2), а з іншого боку, значення  $pH_{opt.}$  сорбції близьке до значення  $pH_{ТНЗ}$  (де **ТНЗ** – точка нульового заряду поверхні сорбенту) сорбенту і не завжди відповідає рН утворенню нейтральної гідроксоформи металу в розчині  $M(OH)_n$  (табл. 7.1).

Відомо [16, 18], що часткова і часом помітна сорбція елементів в кислій області до  $pH_{ТНЗ}$  є проявом так званого видимого йонного обміну, який пов'язаний з процесами як прототонізації поверхневих гідроксогруп, так і процесами аквазації КМе в поверхневому гідратному шарі з утворенням відповідної катіонної гідроксоформи (гетерогенний гідроліз).

У нашому випадку за сорбцію ЛГК із кислих середовищ, відповідних рН <  $pH_{ТНЗ}$ , відповідають катіонні гідроксокомплекси,

здатні до видимого йонного обміну в кислих середовищах, ускладненому процесами акваатації КМе в приповерхневому шарі сорбенту за такими рівняннями:



де E – Si, Sn, Ti; M – Al(III), Ga(III), In(III), Bi(III), Sb(III), Ti(IV), Fe(III).

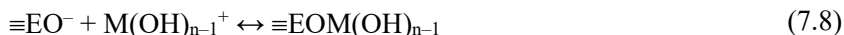
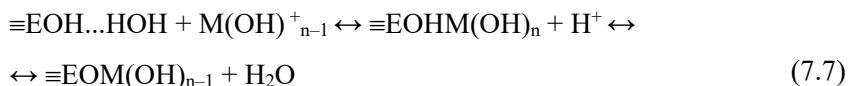
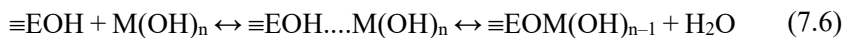
Отже, відносний вміст ЛГК і їх гідроксокатіонів сприяє різниці в ступені вилучення їх  $EO_2 \cdot nH_2O$  при  $pH < pH_{ТНЗ}$ . Порівняння ступеня вилучення елементів алюмінієвої підгрупи поверхнею  $EO_2 \cdot nH_2O$  при  $pH 1$  ( $S_{A-300, Al} \approx 30\%$ ,  $S_{ГДТ, Al} \approx 50\%$ ,  $S_{ГДО, Al} \approx 60\%$ ,  $S_{A-300, Ga} \approx 25\%$ ,  $S_{ГДТ, Ga} \approx 35\%$ ,  $S_{ГДО, Ga} \approx 60\%$ ,  $S_{A-300, In} \approx S_{ГДТ, In} \approx S_{ГДО, In} \approx 60\%$ ) показало, що чим більше значення  $pK_1$   $EO_2 \cdot nH_2O$ , тим більше спорідненість цього сорбенту до катіонних гідроксокомплексів елемента. Таким чином,  $EO_2 \cdot nH_2O$  з точки зору сорбційної ефективності в кислих середовищах можна розташувати в ряд:  $ГДО > ГДТ > A-300$ . Слід зазначити, що  $ГДО$  усуває різницю в сорбційній активності Al(III), Ga(III), In(III): ступінь відновлення ( $S \approx 60\%$ ) цих елементів в умовах даної кислотності не залежать від кислотно-лужних властивостей сорбату. У випадку з  $ГДТ$  і  $A-300$  при  $pH < pH_{ТНЗ}$  елементи можуть бути розташовані в ряду  $In > Al > Ga$ . При цьому  $In$  у даній області  $pH$ , незалежно від кислотно-лужних властивостей сорбентів, сорбується на 60% в порівнянні з алюмінієм і галієм. Таким чином, чим більше  $pK_1$  сорбентів в серії  $ГДО > ГДТ > A-300$ , тим активніше відбувається видимий іонний обмін в кислих середовищах.

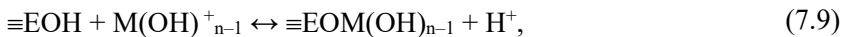
Що стосується практично повного вилучення ЛГК поблизу  $pH_{ТНЗ}$  (3÷5), то можна однозначно констатувати, що досліджуваний  $EO_2 \cdot nH_2O$  зміщує рівновагу гідролізу в бік утворення нейтральних гідроксоформ, а сорбційний процес супроводжується утворенням поверхневого комплексу за рахунок хемосорбції. Однак, в даних

умовах не виключено і класичній іонний обмін, вираженість якого пов'язана з кислотністю (лабільністю) протона гідроксогрупи сорбенту. При надлишку рН<sub>ТНЗ</sub> поверхні відбувається часткова депротонація гідроксогруп і, як наслідок, деяке підвищення сорбції за рахунок електростатичної взаємодії не повністю гідролізованих катіонних гідросокомплексів з частково негативно зарядженими адсорбційними центрами типу ≡ЕО<sup>-</sup>. При цьому, очевидно, максимальна сорбція досліджуваних ЛГК оксигідратами є відображенням сумарного процесу окремих стадій: ковалентного зв'язування (7.6), класичного йонного обміну (7.9), а також слабких електростатичних сил взаємодії між негативно зарядженими адсорбційними центрами типу ≡ЕО<sup>-</sup> і катіонними гідроксоформами елементів (7.8) з різною ймовірністю протікаючих на поверхні процесів. При цьому необхідно також враховувати можливість участі в сорбційних процесах молекул води приповерхневого шару ЕО<sub>2</sub>·nН<sub>2</sub>О і протікання на їх поверхнях додаткового гетерогенного гідролізу ЛГК (7.7).

Таким чином, кінцевою (переважною) формою сорбату, як і у випадку з елементами (I) і (II) групами, є нейтральні гідроксоформи, накопичення яких на поверхні ЕО<sub>2</sub>·nН<sub>2</sub>О відбувається як за рахунок переходу з водної фази вже сформованих в глибині водного розчину, за відповідними константами мономолекулярного гідролізу при заданому рН і концентраціях, так і за рахунок гетерогенного гідролізу. При цьому рН утворення гідроксоформ в останньому випадку помітно відрізняється від відомих значень для водної фази. Причиною цього можуть бути відмінності в активності адсорбованої води і води в об'ємі рідкої фази.

В цілому схему взаємодії адсорбційних центрів ЕО<sub>2</sub>·nН<sub>2</sub>О при сорбційно-активних формах досліджуваних елементів поблизу рН<sub>ТНЗ</sub> можна представити у вигляді наступних рівнянь:

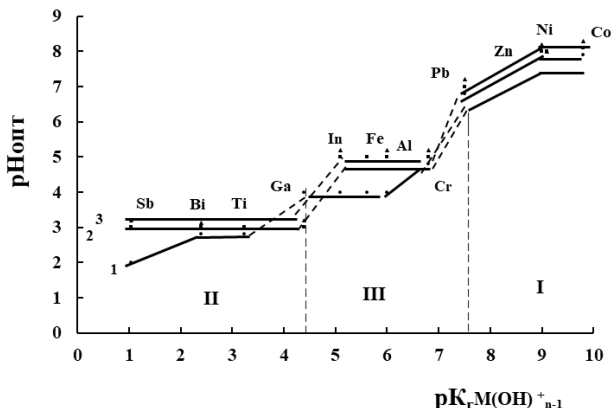




де  $\text{M} - \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ .

Тому сорбційно-активна форма (САФ) може бути будь-якої форми ЛГК в залежності від рН розчину і ступеня неоднорідності складу поверхневих адсорбційних центрів. Однак кінцевою, закріпленою на поверхні  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , є нейтральна гідроксоформа, яка за відповідними константами утворюється як в об'ємі водного розчину при заданому значенні рН, так і, на відміну від катіонів I групи, в адсорбованому водному шарі внаслідок гетерогенного гідролізу сорбату. Таким чином, неоднорідна система сама виробляє утворення нейтральної гідроксоформи ЛГК, яка є САФ, а процес їх сорбції завершується утворенням поверхневого комплексу за рахунок ковалентного зв'язування по адсорбційних центрах  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Таким чином, порівняння форм кривих  $S = f(\text{pH})$  і аналіз їх кількісних значень однозначно вказують на відмінні риси сорбційної поведінки елементів по відношенню до даних  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Як видно з таблиці 7.1 і діаграми (рис. 7.3), розглянуті катіони можна умовно розділити на три групи.



**Рис. 7.3.** Діаграма розподілу катіонів згідно їх  $rH_{\text{опт}}$  сорбції і констант  $pK_{rM}(\text{OH})^{+}_{n-1}$ .

До I групи належать елементи, гідролізовані в лужній області рН (рН 6÷8) -  $\text{Zn}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Pb}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$ , сорбція яких проходить

відповідно до їх рН утворення нейтральної форми і в цілому не залежить від кислотно-основних характеристик сорбенту.

До II групи належать елементи з  $pK_{rM}(\text{OH})^{+}_{n-1}$ , значно меншими, ніж  $pK_1$  сорбенту. Їх  $pH_{\text{опт}}$  сорбції приблизно дорівнює нижній межі  $pH_{\text{ТНЗ}}$ . Це пов'язано з тим, що нейтральні гідроксоформи цих металів (Sb, Ti, Bi на А-300, ГДТ і ГДО, а також Ga на більш основних сорбентах ГДТ і ГДО) утворюються до досягнення  $pH_{\text{ТНЗ}}$ . Вірогідно, сорбція в даному випадку обумовлена комплексоутворенням між нейтральною молекулою сорбату, яка утворилася в розчині, і поверхневими нейтральними гідроксильними групами, як тільки вони утворюються на поверхні в результаті депротонізації.

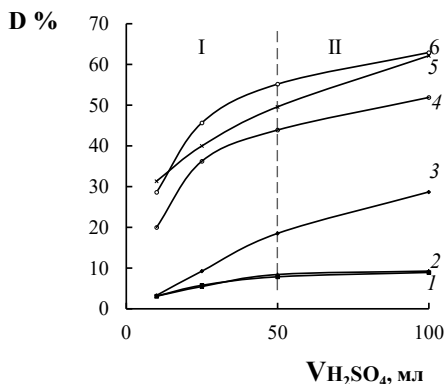
До III групи елементів, як видно з діаграми, можна віднести ЛГК, кислотно-лужні властивості яких співмірні з кислотно-лужними властивостями сорбентів. Їх умови сорбції залежать від кислотно-основних властивостей компонентів гетерогенного середовища, а сорбційний механізм являє собою складний процес, що включає як іонний обмін, так і комплексоутворення, ускладнене гетерогенним гідролізом. В той же час, внесок того чи іншого процесу залежить від кислотно-лужних характеристик сорбату і сорбенту.

Розглянемо це, на прикладі сорбції Ga(III) на досліджуваних сорбентах. Оскільки  $pK_1$ ,  $pK_2$  ГДО і ГДТ значно перевищує  $pK_r\text{Ga}(\text{OH})_2^+$ , нейтральна гідроксоформа галію утворюється набагато раніше, ніж досягнуто  $pH_{\text{ТНЗ}}$  і тому цей елемент відноситься до другої групи елементів. У випадку використання А-300, галій поводить себе як елемент третьої групи, тобто бере участь в гетерогенному гідролізі.

Вплив кислотно-лужної природи  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  на сорбцію ЛГК також можна продемонструвати на прикладі галію, для якого максимальне вилучення на аеросилі встановлюється при рН 5, а на ГДО повне вилучення відбувається набагато раніше, вже при рН 3. Отримані дані можуть свідчити про неоднаковий внесок різних сорбційних механізмів в процес вилучення галію за допомогою А-300, ГДО і ГДТ. З точки зору можливості утворення поверхневого комплексу з гідроксогрупами  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , найбільш кислий  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  має перевагу перед гідроксидами елементів аналогів [17]. Дійсно, відповідно до уявлень про

комплексоутворення як процес кислотно-лужної взаємодії, ймовірність утворення комплексу на поверхні тим більше, чим більше відмінностей в кислотно-основних характеристиках сорбенту і сорбату. Різниця між  $pK_1$  (ГДО),  $pK_2$  (ГДО) і  $pK_f$  ЙМФ галію (табл. 7.1) є більш значущим ( $\Delta pK_{1ГДО,Ga} = 2,8$ ;  $\Delta pK_{2ГДО,Ga} = 4,7$ ), ніж аналогічна різниця для  $pK_f$  ЙМФ алюмінію ( $\Delta pK_{1ГДО,Al} = 1,3$ ;  $\Delta pK_{2ГДО,Al} = 3,2$ ) та індію ( $\Delta pK_{1ГДО,In} = 2,2$ ;  $\Delta pK_{2ГДО,In} = 4,1$ ), що обумовлює більший внесок механізму комплексоутворення в загальний сорбційний процес галію за вищенаведеними рівняннями 7.6 та 7.7.

Щоб підтвердити це, на прикладі Ga(III) і Al(III) було вивчено їх десорбцію з поверхні досліджуваних сорбентів дистильованою водою, розчинами солей амонію і лужних металів, а також розчинами сульфатної кислоти з концентрацією в межах 0,01÷1 моль/л. Розчини різної концентрації солей лужних металів або амонію в цих випадках не були ефективними, тому що десорбція розглянутих іонів не перевищує 10% при об'ємі елюентів більше 100 мл. Помітна десорбція розглянутих елементів досягається тільки при використанні досить концентрованих (1 моль/л) розчинів сульфатної кислоти (рис. 7.4).



**Рис. 7.4.** Залежність ступеня десорбції 1, 2, 3 – Ga<sup>3+</sup> і 4, 5, 6 – Al<sup>3+</sup> з поверхні 3, 6 – А-300, 2, 5 – ГДО і 1, 4 – ГДТ після обробки 1М розчином H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

З рис. 7.4 видно, що при використанні 100 мл 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  можливий максимальний ступінь десорбції - близько 60% у випадку з  $\text{Al}^{3+}$  з поверхні А-300 і ГДО і в межах  $\sim 50\%$  для ГДТ. Для Ga(III) спостерігається інша картина: з поверхні А-300 можлива максимальна десорбція  $\sim 30\%$  і тільки близько 10% з поверхні ГДО і ГДТ. При цьому, якщо порівнювати хід десорбційних кривих, розташованих в межах I і II секцій, слід зазначити, що перші 50 мл 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  елюють більшу частину сорбованого алюмінію і галію. Так у випадку з Al(III), в залежності від розглядаємого оксигідрату, десорбція лежить в межах 45÷55%, а галію всього 10÷20%.

Крім того, навіть при значному збільшенні об'єму елюенту (до 100 мл) десорбція Ga(III) у випадку з ГДО і ГДТ залишається на рівні  $\sim 10\%$ , що свідчить про його більш сильну фіксацію на поверхні досліджуваних оксигідратів, в порівнянні з алюмінієм, за рахунок утворення поверхневих комплексів за рівняннями 7.6 та 7.7. Для алюмінію, обидва запропоновані механізми взаємодії з поверхневими гідроксильними групами однаково ймовірні.

Як видно з результатів десорбції Al(III) і Ga(III), на співвідношення внесків різних сил в йонообмін і комплексоутворення, які в цілому обумовлюють сорбційний процес, впливає не тільки природа сорбату, але і зміна кислотно-основних характеристик сорбентів.

Так, на основі аналізу отриманих експериментальних даних розглянуті загальні закономірності сорбції Bi(III), Sb(III), Ti(IV), Al(III), Ga(III), In(III), Fe(III), Cr(III), Zn(II), Co(II), Pb(II), Ni(II) гідратованими оксидами А-300, ГДО і ГДТ, з урахуванням внеску окремих кислотно-основних характеристик компонентів гетерогенної системи в формування сорбційного механізму і оптимізацію його основних параметрів. Показано, що зміна співвідношення внесків електростатичного і хімічного компонентів загального сорбційного процесу в цілому визначається кислотно-лужними властивостями адсорбційних центрів  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  і здатністю іонів елементів до гідролізу. У випадку з ЛГК необхідно враховувати можливість додаткового гетерогенного гідролізу. При цьому, оскільки йонообмін,

комплексоутворення і гідроліз є функціями відповідної кислотнo-базової характеристики компонентів гетерогенної системи, то можна в подальшому отримати кількісну залежність між параметрами, що характеризують ефективність сорбційної екстракції і кислотнo-лужними властивостями досліджуваних елементів і  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [16].

## 7.2. Взаємозв'язок оптимальних сорбційних умов з кислотнo-основними характеристиками компонентів сорбційної системи

Для виявлення залежності процесу сорбції від кислотнo-основних характеристик компонентів гетерогенної системи, при обробці результатів експериментальних досліджень використовували метод кореляційного аналізу, який є перспективним як для узагальнення отриманих результатів, так і для з'ясування зв'язку властивостей адсорбату з сорбційними параметрами з метою безпосереднього вибору компонентів гетерогенної системи.

Обробивши експериментальні дані, представлені на рис. 7.2, враховуючи кислотнo-основні характеристики сорбату, ми отримали ряд металів, показник сорбції  $\text{pH}_{1/2}$  (половина від сорбційного значення при  $\text{pH}_{\text{opt}}$ ) яких корелює з константами гідролізу досліджуваних металів (табл. 7.1). При побудові сорбційних рядів метали розташовувалися в порядку зростання  $\text{pK}_r\text{M}^{n+}$ .

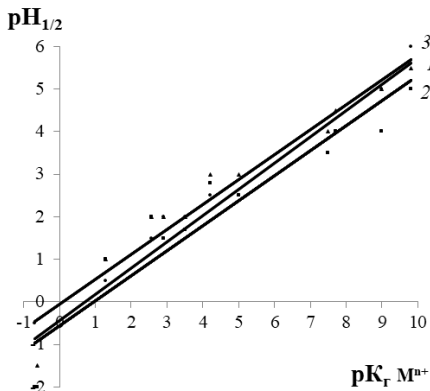
$\text{pH}_{1/2}(\text{Sb}) < \text{pH}_{1/2}(\text{Ti}) < \text{pH}_{1/2}(\text{Bi}) < \text{pH}_{1/2}(\text{Ga}) < \text{pH}_{1/2}(\text{Fe}) < \text{pH}_{1/2}(\text{In}) < \text{pH}_{1/2}(\text{Al}) < \text{pH}_{1/2}(\text{Cr}) < \text{pH}_{1/2}(\text{Zn}) < \text{pH}_{1/2}(\text{Pb}) < \text{pH}_{1/2}(\text{Ni}) < \text{pH}_{1/2}(\text{Co})$ .

На рис. 7.5 показані кореляційні зв'язки  $\text{pH}_{1/2} = f(\text{pK}_r\text{M}^{n+})$  для А-300, ГДО і ГДТ. При цьому всі елементи розташовані поблизу прямих ліній

$$\text{pH}_{1/2} = 0,60 \text{pK}_r\text{M}^{n+} - 0,34; (R^2 = 0,94). \quad (7.10)$$

З вищевикладеного випливає визначальна роль кислотнo-лужних властивостей  $\text{KMe}$  і їх схильності до гідролізу в сорбційному процесі при  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , і можливість прогнозування сорбційної активності  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  до заданих іонів на основі значень їх констант гідролізу.

Як впливає з аналізу залежностей  $S$ - $pH$ , наведених у п. 7.1, катіонна сорбція  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , що гідролізуються в області  $pH$ , близькій до нейтральної, проходить відповідно до їх  $pH_{M(OH)_n}$  ( $pH_{opt} \approx pH_{M(OH)_n}$ ) і взагалі не залежить від кислотно-основних характеристик сорбентів. Для ЛГК групи II ( $Sb(III)$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Ti(IV)$ )  $pH_{opt} \approx 3$ , тобто близької до  $pH_{TH3}$  і не залежить від кислотно-основних характеристик сорбатів.



**Рис. 7.5.** Кореляція між  $pH_{1/2}$  половиною сорбції елементів і константами гідролізу  $pK_r M^{n+}$ : 1 - А-300; 2 - ГДО; 3 - ГДТ.

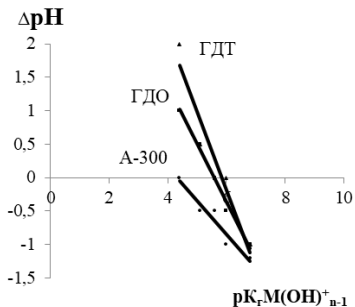
При порівнянні значень  $pH_{M(OH)_n}$  для групи III ЛГК і  $pH$ , що відповідають їх максимальній сорбції ( $pH_{opt}$ ), як видно з табл. 7.1, спостерігається їх істотна різниця. Наприклад,  $pH(Al(OH)_3)$  6,  $pH(Ga(OH)_3)$  3,  $pH(In(OH)_3)$  4,5 [17], а  $pH$  оптимальної сорбції Al, Ga, In на аеросилі А-300 дорівнює 4. Зрозуміло, що це пов'язано з впливом  $EO_2 \cdot nH_2O$ , введення якого в сорбційну систему повинно викликати зміщення рівноваги акваатації і гідролізу ЛГК в розчині і особливо в поверхневому шарі. Якщо процес гомогенного гідролізу елементів не йде до кінця: в розчині встановлюється рівновага між частково аквативованими формами, то гетерогенний гідроліз, навпаки, прискорюється і повинен йти до кінця з утворенням нейтральної гідроксоформи елемента. Утворення кінцевих продуктів гідролізу на

поверхні сорбенту може статися в результаті поверхневого каталізу, внаслідок більшої, в порівнянні з розчином концентрації гідроксильних груп на поверхні оксигідрат-вода або підвищення концентрації металу в фазі сорбенту в порівнянні з його концентрацією в розчині. Печенюк С.І. пояснила утворення кінцевої гідроксоформи на поверхні сорбенту тим, що реагуюча форма елемента постійно видаляється з розчину, випадаючи в осад на поверхні твердої фази, акватизується в ньому, що призводить до зміщення гомогенної рівноваги в бік кінцевих продуктів гідролізу [14].

При цьому один і той же сорбент-оксигідрат зміщує рівновагу гідролізу ЛГК в тій чи іншій мірі в залежності від схильності елемента до гідролізу. Аналізуючи дані про рН утворення нейтральної форми і рН оптимальної сорбції елементів, можна припустити, що чим менше елемент схильний до гідролізу, тим помітніше вплив  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  на рівновагу гідролізу. Таким чином, процес гетерогенного гідролізу на поверхні  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  призводить до того, що нівелюються різниця в кислотно-лужних властивостях ЛГК за рахунок додаткового гідролізу елементів в шарі води, адсорбованої на поверхні сорбенту. При цьому, вплив  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  на рівновагу процесу гідролізу проявляється в тому, що фактично гідроліз йона за участю  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  відбувається в гідратних шарах на поверхні сорбенту згідно з рівнянням 7.7, де за рахунок взаємодії між поверхневими гідроксогрупами та іншими адсорбційними центрами і молекулами води відбувається зміна його структури і, як наслідок, його активності, що в свою чергу дозволяє цим молекулам води активізувати процес взаємодії з іонами металів, тобто активізувати процес гідролізу на поверхні. У зв'язку з цим ступінь гетерогенного гідролізу пов'язана як з кислотно-лужними властивостями самого йона металу і його гідроксоформ, так і з кислотно-основними характеристиками гідроксильних груп відповідних  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  й інших їх сорбційних центрів. Якщо слідуючи теорії гетерогенного гідролізу уявити, що зміщення рівноваги гідролізу елемента відбувається на поверхні  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  внаслідок надлишку води в поверхневій зоні, тоді, шляхом запобігання поверхневого гідролізу можна було б вилучити і розділити елементи на основі даних рН утворення нейтральної форми елемента в розчині.

Тому для приблизної оцінки значень  $pH_{\text{opt}}$  сорбції ЛГК III групи необхідно враховувати ступінь гетерогенного гідролізу, який може характеризуватися величиною ( $\Delta pH = pH_{\text{opt}} - pH_{M(OH)_n}$ ) - зміщенням  $pH_{\text{opt}}$  сорбції ЛГК щодо  $pH_{M(OH)_n}$  і пов'язана з кислотно-лужними властивостями ЛГК лінійною залежністю (рис. 7.6):

$$\Delta pH = a - b \cdot pK_{rM(OH)^+_{n-1}} \quad (7.11)$$

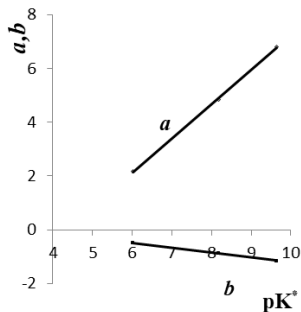


**Рис. 7.6.** Залежність значення  $\Delta pH$  від  $pK_{rM(OH)^+_{n-1}}$  ЛГК при сорбції на  $EO_2 \cdot nH_2O$ .

A-300:  $\Delta pH = 2,17 - 0,50 pK_{rM(OH)^+_{n-1}}$  ( $R^2 = 0,93$ )

GDO:  $\Delta pH = 4,84 - 0,87 pK_{rM(OH)^+_{n-1}}$  ( $R^2 = 0,93$ )

GDT:  $\Delta pH = 6,79 - 1,16 pK_{rM(OH)^+_{n-1}}$  ( $R^2 = 0,99$ )



**Рис. 7.7.** Залежність коефіцієнтів  $a$  і  $b$  від  $pK^*$  поверхневих груп A-300, ГДТ і ГДО.

$a = -5,50 + 1,27(pK_1 + pK_2)/2$  ( $R^2 = 0,999$ )

$b = 0,60 - 0,18(pK_1 + pK_2)/2$  ( $R^2 = 0,998$ )

Помічено, що при переході від одного сорбенту до іншого в рівнянні прямої змінюються тільки коефіцієнти  $a$  і  $b$  (рис. 7.7), значення яких корелюють зі значенням  $pK^* = (pK_1 + pK_2)/2$ , що характеризує сумарний сорбційний процес для  $EO_2 \cdot nH_2O$  при досягненні  $pH_{\text{opt}}$  за участю декількох типів гідроксильних груп одночасно. Аналіз рис. 7.6-7.7 показав, що збільшення основності  $EO_2 \cdot nH_2O$  призводить до зниження коефіцієнта  $b$  з аргументом  $pK_{rM(OH)^+_{n-1}}$  і збільшення коефіцієнта  $a$ . Можна припустити, що різна комбінація коефіцієнтів  $a$  і  $b$  в рівнянні (7.11) для досліджуваних сорбентів буде впливати по-різному на адсорбційну рівновагу гетерогенної системи. Обробивши представлені на рис. 7.6-7.7 дані методом найменших квадратів можна виразити

кореляційні відношення між  $pH_{\text{opt}}$  і константами гідролізу ЛГК III групи для конкретного сорбенту наступним рівнянням. Це дозволяє цілеспрямовано прогнозувати  $pH_{\text{opt}}$  сорбції для досліджуваних сорбентів:  $pH_{\text{opt}} = pH_{M(OH)_n} - (1,27 \cdot pK^* - 5,50 + (0,60 - 0,18 \cdot pK^*) \cdot pK_f M(OH)_{n-1}^+)$ . (7.12)

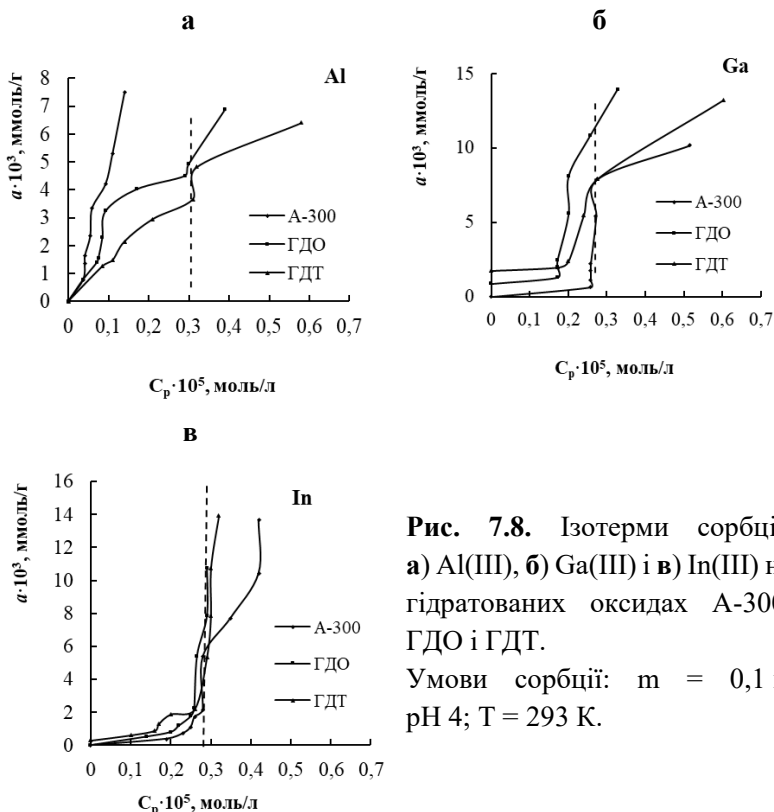
### 7.3. Термодинаміка сорбції елементів підгрупи алюмінію з гідратованими діоксидами Кремнію(IV), Олова(IV) і Титану(IV)

Додаткову інформацію про природу взаємодії сорбату з сорбентом можна отримати, проаналізувавши термодинамічні характеристики адсорбції. Вплив кислотно-основної природи компонентів гетерогенної системи на сорбцію ЛГК можна продемонструвати на прикладі елементів алюмінієвої підгрупи при вивченні термодинаміки сорбції [16, 19].

Однак експериментальні труднощі вивчення термодинаміки сорбції мікрокількостей легкогідролізованих елементів на оксигідратах обумовлені необхідністю створення умов, що впливають на сорбцію, включаючи підтримку температури на всіх етапах експерименту. Крім того, є багато невіршених теоретичних питань і в термодинаміці процесів комплексоутворення, в тому числі гідролізу, а також вплив температури на зміну властивостей  $EO_2 \cdot nH_2O$ . Слід зазначити, що в літературі недостатньо уваги приділяється термодинаміці сорбції неорганічних катіонів на  $EO_2 \cdot nH_2O$ , за винятком окремих робіт. Подібні дослідження проводилися на гідратованих діоксидах олова [20], цирконію [21], заліза [22].

На рис. 7.8 представлені ізотерми сорбції Al, Ga, In, гідратованими діоксидами кремнію, олова і титану, отримані при температурі 293 К. Як видно, форма отриманих ізотерм сорбції має складну форму. При цьому тип ізотерм залежить від кислотно-лужних властивостей компонентів гетерогенної системи. Розглянемо це, порівнюючи ізотерми сорбції для кожного досліджуваного металу. Якщо для алюмінію характерно змішаний S(L) тип ізотерм за класифікацією Джайлза [23], то для індію, і особливо для галію їх вигляд змінюється і наближається до S(H)-типу. Відомо, що ізотерми S-типу вказують на те, що сорбат має властивість

осаджуватися на поверхні сорбенту у вигляді полішарів, що може відповідати молекулярній сорбції нейтральних форм досліджуваних металів. З урахуванням йонно-молекулярного складу сорбату, стану поверхневих груп  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , кислотно-основних характеристик компонентів гетерогенної системи механізм адсорбційної взаємодії Al, Ga, In з поверхнею сорбентів можна представити у вигляді суми декількох процесів: йонного обміну, комплексоутворення, утворення водневих зв'язків. При цьому, видимо, в залежності від кислотно-основних властивостей компонентів гетерогенної системи переважає той чи інший механізм.



**Рис. 7.8.** Ізотерми сорбції: **а)** Al(III), **б)** Ga(III) і **в)** In(III) на гідратованих оксидах А-300, ГДО і ГДТ. Умови сорбції:  $m = 0,1$  г; рН 4;  $T = 293$  К.

У випадку сорбції Al(III) (рис. 7.8 а) змішаний S(L)-тип ізотерм вказує на значний внесок йонного обміну в загальний сорбційний процес на всіх оксидах. Цей факт можна пояснити наступним чином. При рН 4 алюміній знаходиться в розчині переважно у вигляді  $Al^{3+}$  і  $Al(OH)^{2+}$ , причому негідролізований катіон є переважаючою формою в умовах проведеного експерименту. Індій і галій в цих умовах більш гідролізовані, а тому, як видно з аналізу ізотерм (рис. 7.8 б, в), при їх сорбції збільшується внесок ковалентних сил в загальний сорбційний процес, що обумовлює зміні форм ізотерм в S(H)-тип. При цьому, можливе утворення водневих або місткових зв'язків між гідроксильними групами  $EO_2 \cdot nH_2O$  і гідроксоформами галію та індію. Крім того, чим вище основність гідроксильних груп досліджуваного  $EO_2 \cdot nH_2O$ , тим помітніше внесок хемосорбційних процесів, які найбільш виражено проявляються для Ga(III).

Відповідно до уявлень про комплексоутворення як процес кислотно-лужної взаємодії ймовірність утворення комплексу на поверхні тим більше, чим більше різниця в кислотно-лужних властивостях сорбенту і сорбату. Різниця між  $pK$  (ГДТ) і  $pK_f$  ЙМФ Ga(III) є найбільш значною, порівняно з аналогічними значеннями для Al(III) і In(III), що також сприяє більшому внеску механізму хелатування в загальний сорбційний процес Ga(III) на ГДТ.

Таким чином, чим більша основність гідроксильних груп в ряді ГДТ > ГДО > А-300 і тим вище здатність елемента до гідролізу Ga > In > Al, тим істотніше ковалентний внесок в процес адсорбції в цілому.

Для більш однозначної інтерпретації отриманих ізотерм, які в своїй початковій частині (при низьких концентраціях сорбату) описуються рівнянням Ленгмюра, нами вивчено ізотерми сорбції Al(III), Ga(III), In(III) на ГДО, ГДТ і А-300, отриманих при температурах 20 – 30 – 40 °С (рис. 7.9) і розраховані значення термодинамічних функцій  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  (табл. 7.2). Для цього експериментальні результати для визначення ізотерми адсорбції обробляли за допомогою рівняння Ленгмюра в лінійному вигляді [24]:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty}k} \cdot \frac{1}{c_p}$$

де  $a$  — адсорбція, моль/г;  $a_{\infty}$  — гранична адсорбція, моль/г;  $c_p$  — рівноважна концентрація КМ, моль/л;  $k$  - константа рівноважного розподілу іонів металів між адсорбентом і розчином, г/моль.

Використовуючи графічну залежність, побудовану в координатах  $1/a = f(1/c_p)$ , знаходили  $k$  і  $a_{\infty}$ . Тангенс кута нахилу заданої залежності дорівнює  $1/(a_{\infty}k)$ , екстраполяція залежності до осі ординат дає відрізок, рівний  $1/a_{\infty}$ .

За отриманими значеннями,  $k$  розраховували стандартну енергію Гіббса за рівнянням ізотерми Вант-Гоффа:  $\Delta G^{\circ} = -RT \cdot \ln k$ , в якому  $\Delta G^{\circ}$  (стандартна диференційна зміна енергетичного вільної енергії системи) визначає хімічну спорідненість між адсорбатом і адсорбційними центрами адсорбентної поверхні (речовини адсорбуються краще, чим більше  $\Delta G^{\circ}$ ).

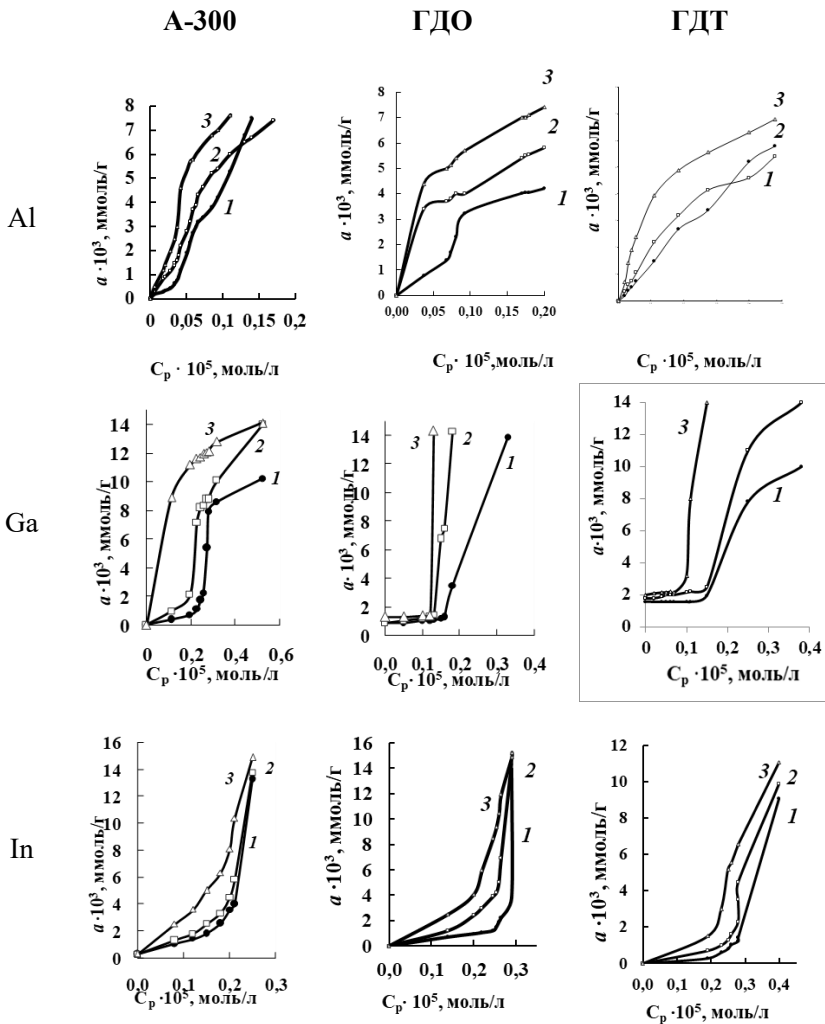
Стандартну ентальпію адсорбції  $\Delta H^{\circ}$  визначали з експериментальної залежності константи рівноваги адсорбції від температури відповідно до рівняння ізобари Вант-Гоффа:  $\frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} = \frac{d \ln k}{dT}$ ,  $T$  – температура, К.

При інтегруванні останнього отримаємо вираз  $\ln K = -\frac{\Delta H^{\circ}}{R} \cdot \frac{1}{T} + const$ . Тангенс кута нахилу лінійної залежності  $\ln k = f(1/T)$  визначає відношення  $-\Delta H^{\circ}/R$ , звідки  $\Delta H^{\circ} = -R \cdot tg \alpha$ .

Стандартна диференційна зміна ентропії адсорбції  $\Delta S^{\circ}$ , що підпорядковується рівнянню Ленгмюра, була розрахована з рівняння:

$$RT \ln k = -\Delta H^{\circ} + T \Delta S^{\circ},$$

$$\Delta S^{\circ} = \frac{\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ}}{T}.$$



**Рис. 7.9.** Ізотерми сорбції Al(III), Ga(III), In(III) на гідратованих оксидах А-300, ГДО і ГДТ при температурах: 1 – 20 °С; 2 – 30 °С; 3 – 50 °С.

Таблиця 7.2

**Зміна термодинамічних адсорбційних характеристик  
Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup> на гідратованих оксидах кремнію, титану та олова**

<b>М</b>	<b>Сорбент</b>	<b>T, К</b>	<b><math>a \cdot 10^3</math>, ммоль/г</b>	<b><math>k</math>, л/ммоль</b>	<b><math>\Delta G^\circ</math>, кДж/моль</b>	<b><math>\Delta H^\circ</math>, кДж/моль</b>	<b><math>\Delta S^\circ \times 10^2</math>, кДж/(моль · К)</b>
Al	А-300	293	1,0	6,836	-21,49	41,55	0,215
		303	1,4	6,124	-21,96	41,55	0,209
		323	2,4	2,121	-20,56	41,55	0,192
	ГДО	293	1,4	6,836	-21,87	35,98	0,197
		303	3,4	3,229	-20,34	35,98	0,186
		323	4,4	1,587	-19,78	35,98	0,173
	ГДТ	293	2,7	6,768	-21,84	40,74	0,214
		303	3,3	2,951	-20,12	40,74	0,201
		323	3,9	1,772	-20,08	40,74	0,188
Ga	А-300	293	0,7	3,327	-20,08	20,77	0,140
		303	0,8	2,252	-19,44	20,77	0,130
		323	1,6	1,619	-19,83	20,77	0,126
	ГДО	293	1,2	3,327	-20,08	20,77	0,140
		303	1,4	2,167	-19,34	20,77	0,130
		323	1,5	1,619	-19,84	20,77	0,126
	ГДТ	293	1,9	3,327	-20,08	20,77	0,140
		303	2,3	2,167	-19,34	20,77	0,130
		323	2,4	1,619	-19,84	20,77	0,126
In	А-300	293	0,4	4,817	-20,65	37,395	0,198
		303	0,8	3,197	-20,32	37,395	0,190
		323	2,3	0,796	-17,93	37,395	0,171
	ГДО	293	0,7	4,675	-20,57	39,89	0,206
		303	0,8	3,165	-20,29	39,89	0,199
		323	2,3	0,079	-11,76	39,89	0,159
	ГДТ	293	0,8	4,769	-20,62	29,08	0,169
		303	1,0	2,100	-19,26	29,08	0,159
		323	2,0	1,603	-19,81	29,08	0,151

Розрахункові значення термодинамічних функцій представлені в табл. 7.2. Дані таблиці показують, що найбільшу адсорбційну ємність по відношенню до досліджуваних металів має ГДТ. Числове значення коефіцієнту адсорбції  $k$  визначається природою адсорбату і

адсорбенту. При підвищенні температури величина константи  $k$  зменшується, що вказує на хімічну природу сорбції Al, Ga, In гідратованими діоксидами кремнію, титану і олова. Зниження вільної енергії системи в результаті адсорбції Al, Ga, In на поверхні  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  становить близько 17-22 кДж/моль і обумовлене збільшенням ентропії системи, з надлишком компенсуючи несприятливі зміни ентальпії (процес адсорбції досліджуваного КМе поверхнею  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ендотермічний і супроводжується поглинанням тепла).

Позитивне значення ентропії системи при комплексоутворення в фазі сорбенту пояснюється витісненням молекул ліганду (води) з внутрішньої координаційної сфери іонів досліджуваної КМе, де вони перебували в більш упорядкованому стані, ніж в розчині, що призводить до збільшення кількості вільних частинок в системі. Значення  $\Delta H^\circ = 20,8-41,6$  кДж/моль по абсолютній величині вище значень зміни ентальпії, характерної для чисто іонообмінних процесів (до 10 кДж/моль) [25] і відповідає енергії утворення водневих зв'язків, тобто 8-25 кДж/моль. Це підтверджує припущення про те, що іони  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  утримуються досліджуваними  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  за рахунок не тільки електростатичних, але і ковалентних сил між гідратованими формами КМе і гідроксильними групами сорбентів. При цьому утворення нейтральних гідроксоформ може відбуватися за рахунок гетерогенного гідролізу в фазі сорбенту [26]. Отже, підвищення температури призводить до більш глибокого гідролізу і, можливо, полімеризації в фазі сорбенту, тому значення сорбуємості зростає. Якщо врахувати, що адсорбція на поверхні  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  визначається йонним обміном, ускладненим утворенням місткових зв'язків між гідроксильними групами сорбентів і гідросокомплексів елементів, а також процесами гетерогенного гідролізу, то зменшення кількості гідроксильних груп і зміна їх кислотно-лужних властивостей, повинно призвести до пригнічення гетерогенного гідролізу і зміни внесків різних сил в загальний сорбційний процес.

#### 7.4. Особливості сорбції в гетерогенній системі ДМХСА – полярний розчинник – водний розчин катіонів металів

Як було показано раніше,  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  нівелює відмінності кислотно-лужних властивостей гідролізованих форм ЛГК за рахунок протікання додаткового гетерогенного гідролізу досліджуваних ЛГК на їх гідратованій поверхні. Якщо на акватизованій поверхні може сорбуватися будь-яка форма ЛГК, що зв'язується з поверхнею за рахунок електростатичних сил, а кінцева сорбційна форма завжди нейтральна гідроксоформа, яка утворюється безпосередньо на поверхні  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в результаті гетерогенного гідролізу і зв'язується з гідроксильними групами поверхні за рахунок ковалентних сил, пригнічення гетерогенного гідролізу повинно змінити сорбційний механізм і звести його до початкової стадії адсорбції загального процесу. Отже, при зміні сорбційно-активної форми елемента, змінюється внесок електростатичних і ковалентних сил в загальний механізм сорбції.

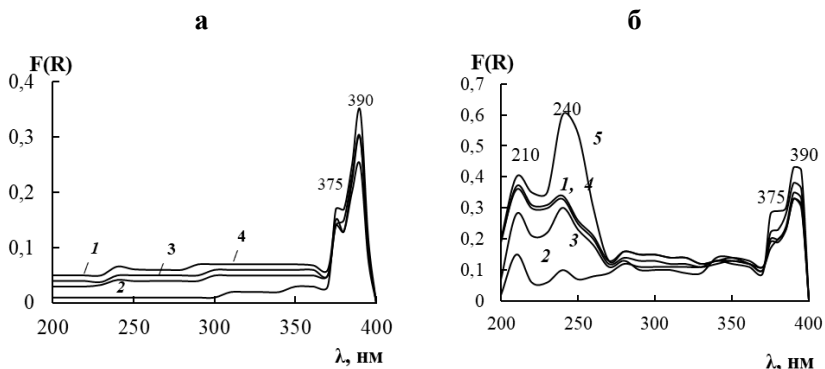
На нашу думку, запобігаючи або значно зменшуючи неоднорідний гідроліз сорбату, наприклад, за рахунок зменшення кількості поверхневих гідроксильних груп внаслідок хімічної модифікації цих груп органосиланами і таким чином зменшуючи щільність нерухомого шару «активної» води, можна було б уникнути помітного зсуву рівноваги гідролізу катіонних форм елементів у поверхневому шарі і, як наслідок, спрогнозувати параметри вилучення і розділення елементів виходячи з величини їх констант гідролізу у водних розчинах. Отже, при використанні гідрофобізованих алкільованих кремнеземів (АК), поверхня яких модифікована сорбційно-пасивними до іонів металів органічними радикалами, функціональними групами залишаються залишкові силанольні групи ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ), кількість яких зменшується при збереженні аморфної структури кремнезему. До таких сорбентів відноситься аеросил, модифікований диметилдихлорсиланом, поверхня якого на 99,9% гідрофобна внаслідок модифікації по силанольним групам сорбційно-пасивної до ЙМФ елементів вуглеводневими радикалами [27], а

сорбційно-активними центрами залишаються залишкові ОН-групи, кількість яких зменшується (залишкова концентрація силанольних груп  $\equiv\text{Si-OH}$  - 0,05 ммоль/г) при збереженні аморфної структури, питомої поверхні (300 м<sup>2</sup>/г) і значення рН точки нульового заряду ( $\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = 2,5 \div 3,5$ ) вихідного КЗМ А-300 [3, 27]. Як показано в роботі [4], поверхневі силанольні групи ДМХСА характеризуються більш кислотними властивостями в порівнянні з аеросилом А-300 ( $K_1(\text{ДМХСА}) = 2,5 \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$ ;  $K_2(\text{ДМХСА}) = 5,8 \pm 0,2 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_1(\text{А-300}) = 1,8 \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$ ;  $K_2(\text{А-300}) = 2,7 \pm 0,2 \cdot 10^{-7}$ ). Таким чином, поліфункціональність поверхні ДМХСА забезпечується наявністю прищеплених органічних фрагментів і залишкових силанольних груп ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) КЗМ, які можуть бути адсорбційними центрами різних форм іонів металів. Слід підкреслити, що інтерес до гідрофобного сорбенту пов'язаний також з можливістю доведення перебігу гетерогенного гідролізу при  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  у випадку з ЛГК. Тому вивчення адсорбції ЛГК на гідрофобній поверхні ДМХСА цікаво як з теоретичної точки зору довести протікання на поверхні  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  гетерогенного гідролізу, а з практичної точки зору для спрощення механізму і прогнозування сорбційних параметрів з метою селективного вилучення елементів.

Для пояснення сорбційних процесів дуже важливо мати чітке уявлення про природу поверхні досліджуваних сорбентів. З усього комплексу методів, що застосовуються для вивчення аморфних модифікацій силкатів і сорбційних механізмів, найбільш застосовуваними є спектральні методи, а поява сучасних приладів дозволило застосувати для цієї мети спектроскопію дифузного відбиття. При цьому, незважаючи на достатньо вивчену поверхню кремнезему, сорбційні процеси досить складні, дані про спектри дифузного відбиття (ДВ) кремнезему дуже обмежені. Тому представляє інтерес вивчення СДВ в УФ області поверхню аеросилу А-300 і гідрофобного зразка – ДМХСА.

На підставі дослідження спектрів ДВ зразків аеросилу А-300 і ДМХСА, представлених у вигляді залежності  $F(R) = f(\lambda)$  (де  $F(R)$  - функція Кубелки-Мунка), показано, що наявність характерних смуг

при  $\lambda = 210; 240; 375; 390$  нм для аеросилу А-300 і при  $\lambda = 375; 390$  нм для ДМХСА свідчить про неоднорідність поверхні досліджуваних зразків сорбентів (рис. 7.10).

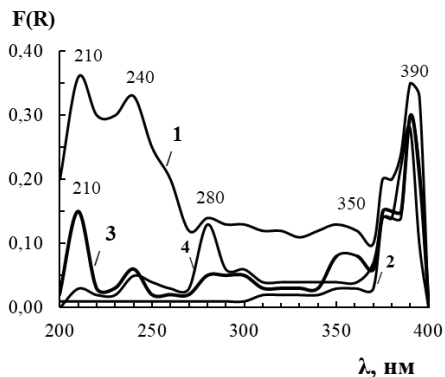


**Рис. 7.10.** Спектри дифузного відбиття проб аеросилу: 1 – ДМХСА (а), А-300 (б); 2 – зразки, прожарені при  $T = 600$  °С; 3 – через 20 хвилин після прожарювання; 4 – 24 години після прожарювання; 5 - аеросилу А-300, обробленого водою.

Порівняльний аналіз досліджуваних аеросилів дозволив виявити в спектрах ДВ аеросилу А-300 смуги, характерні для води, яка знаходиться на поверхі сорбенту. Застосування методу СДВ в поєднанні з термогравіметричним аналізом і методом порівняння вихідних проб зі зразками, обробленими водою, дозволило співвіднести отримані максимуми на спектрах ДВ, з наявністю на поверхні аеросилу А-300 фізично зв'язаної води ( $\lambda = 210; 240$  нм), а також систему силанольних і силоксанових зв'язків ( $\lambda = 375; 390$  нм). Так, область  $200 \div 270$  нм з яскраво вираженими смугами при 210 і 240 нм характеризує фізично зв'язану воду поверхнею А-300. Максимуми смуг відбиття при  $\lambda = 375$  нм,  $\lambda = 390$  нм, характерні як для А-300, так і для ДМХСА співвідносяться з наявністю системи силанольних і силоксанових зв'язків КЗМ. Відсутність смуг при 210; 240 нм на гідрофобній поверхні ДМХСА доводить відсутність приповерхневої води.

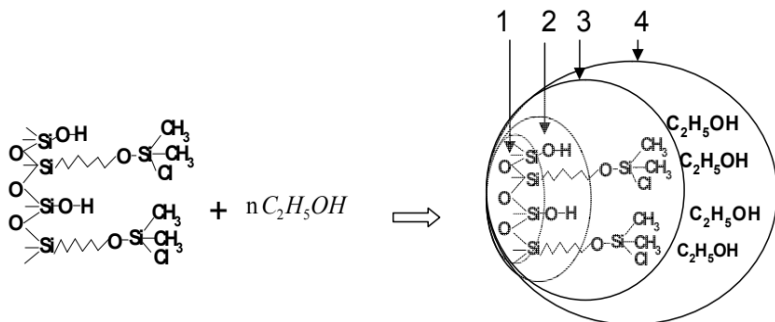
Застосування ДМХСА для концентрації і розділення мікрокількостей елементів з водних розчинів можливо тільки після попереднього просочення (змочування) поверхні органічними молекулами полярного характеру, що забезпечує її гідрофілізацію і розподіл в об'ємі водної фази. Для гідрофілізації поверхні ДМХСА можуть бути використані органічні речовини полярної природи класу спиртів, кетонів, карбонових кислот і т. д., молекули яких гідрофобно закріплені на поверхні по метильним групам ДМХСА, а їх полярні групи спрямовані в бік водного розчину, що сприяє розподілу органічного кремнезему у водній фазі. В якості розчинників-гідрофілізаторів ми використовували полярні розчинники (**P**) - етанол (**Et**), диметилсульфоксид (**DMSO**), ацетон (**Ac**), ацетонітрил (**AcN**). Вибір цих розчинників обумовлений здатністю до гідрофілізації поверхні ДМХСА, а також відмінностями в їх фізико-хімічних характеристиках.

Експериментально встановлено, що для змочування ДМХСА, масою 0,1 г достатньо 1,25 мл розчинів AcN, Ac, Et з масовою концентрацією не менше 50%. Для повної гідрофілізації поверхні необхідно використовувати чистий DMSO об'ємом не менше 2,5 мл. Ідентифікація гідрофілізованої поверхні здійснюється по електронним спектрам дифузного відбиття в УФ-області (рис. 7.11) при порівняльному аналізі вихідного зразка аеросилу А-300 (крива 1), його алкільованого аналога - ДМХСА (крива 2), а також зразків ДМХСА, гідрофілізованого Et (крива 3) і Ac (крива 4). Смуги, що спостерігаються на кривих 3 і 4 відповідно, при 350 і 280 нм свідчать про наявність нерухомих молекул етанолу і ацетону поверхні ДМХСА і задовільно збігаються з смугами поглинання використовуваних розчинників.



**Рис. 7.11.** Спектри дифузного відбиття аеросилів: А-300 (1), ДМХСА (2), ДМХСА, оброблених Et (3) і Ac (4).

Так, в результаті гідрофілізації ДМХСА була отримана організована система (ОС) ДМХСА-Р (ОС (ДМХСА-Р)), що складається з молекулярних шарів просоченого Р-гідрофілізатора, гідрофобно закріплених по метильним групам фрагментів привитого диметилхлорсилану і залишкових частково гідратованих силанольних груп кремнеземної матриці (рис. 7.12).



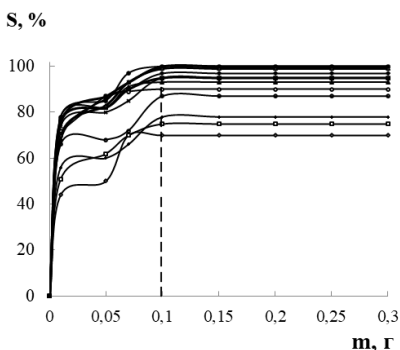
**Рис. 7.12.** Схема формування ОС (ДМХСА - Р):

- 1 – кремнеземна матриця;
- 2 – залишкові силанольні групи;
- 3 - привіті фрагменти диметилхлорсилану;
- 4 –розчинник-гідрофілізатор.

## 7.5. Оптимізація умов сорбції Sb(III), Bi(III), Ti(IV), Al(III), Ga(III), In(III), Fe(III), Cr(III), Zn(II), Co(II), Pb(II), Ni(II) з їх водних розчинів поверхнею ОС (ДМХСА–Ac)

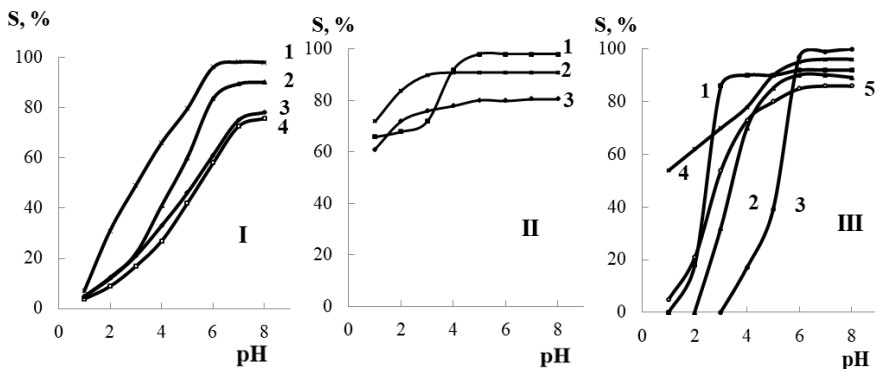
Попередні досліди показали, що максимальний ступінь відновлення досягається при співвідношенні Т:Р = 1:250 і не залежить від характеру сорбованого іона (рис. 7.13). В подальшому всі досліджувані сорбційні системи містили 0,1 г ДМХСА, попередньо просочені (змочені) 1,5 см<sup>3</sup> ацетону, об'єм якого достатній для повної гідрофілізації поверхні. Сорбцію досліджуваних катіонів металів на поверхні ОС (ДМХСА–Ac) проводили в порівнянні з немодифікованим аналогом - аеросилом А-300, і для тотожності умов попередньому експерименту, час сорбції становив 60 хвилин.

Результати сорбційної екстракції іонів залежно від кислотності (рН) дисперсійного середовища поверхнею ОС (ДМХСА–Ac) представлені на рис. 7.13 і в порівнянні з вихідною матрицею А-300 на рис. 7.2 (I а, II а, III а). Спостережувані закономірності йонної адсорбції можна пояснити з позицій взаємозв'язку між станом поверхні сорбенту при заданих значеннях рН і кислотно-лужними властивостями сорбуємих форм елементів [104].



**Рис. 7.13.** Залежність ступеня сорбції досліджуваних катіонів ОС (ДМХСА–Ac) від маси сорбенту.

( $\Delta$ –Zn(II),  $\circ$ –Pb(II),  $\diamond$ –Co(II),  $\square$ –Ni(II), ж–Ti(IV),  $\times$ –Sb(III),  $+$ –Bi(III),  $\blacksquare$ –Ga(III),  $\blacktriangle$ –In(III),  $\bullet$ –Al(III),  $\blacklozenge$ –Fe(III),  $\ominus$ –Cr(III)).



**Рис. 7.14.** Залежність ступеня сорбційного вилучення досліджуваних елементів ОС (ДМХСА–Ас) від рН розчину:

**I:** 1 –  $\times$  –  $Zn^{2+}$ , 2 –  $\blacktriangle$  –  $Pb^{2+}$ , 3 –  $\blacklozenge$  –  $Co^{2+}$ , 4 –  $\square$  –  $Ni^{2+}$ ;

**II:** 1 –  $\blacksquare$  –  $Ti^{4+}$ , 2 –  $\times$  –  $Sb^{3+}$ , 3 –  $\blacklozenge$  –  $Bi^{3+}$ ;

**III:** 1 –  $\blacksquare$  –  $Ga^{3+}$ , 2 –  $\blacktriangle$  –  $In^{3+}$ , 3 –  $\bullet$  –  $Al^{3+}$ , 4 –  $\times$  –  $Fe^{3+}$ , 5 –  $\circ$  –  $Cr^{3+}$ .

Як видно з рис. 7.14 (I) і рис. 7.2 (I а), для катіонів групи (I), максимальне вилучення досягається при  $pH_{opt} 6 \div 8$ , що значно більше  $pH_{THZ} 2,5 \div 3,5$ , і не залежить від типу аеросилу. Це дає нам підстави припускати, що у випадку з ОС (ДМХСА–Ас), як і для А-300, то пріоритетною формою в якості сорбату є нейтральні молекули загального складу  $M(OH)_n$ , наявність яких при заданих значеннях рН обумовлює максимально можливе вилучення аеросилами. З іншого боку, максимум сорбції для КМе (I), безсумнівно, обумовлений кислотно-лужними властивостями силанольних груп аеросилів. Так, у випадку з ДМХСА, що характеризується більш кислотним характером силанольних груп порівняно з А-300 [3], ступінь вилучення  $Ni(II)$  і  $Co(II)$  (криві 3,4) становить  $75 \div 80\%$ , що помітно вище сорбції на аеросилі А-300 ( $40 \div 50\%$ ). В цілому екстракція нейтральної гідроксоформи (I) при  $pH_{opt} 6 \div 8$  на аеросилах А-300 і ДМХСА відбувається в основному за рахунок утворення олових або Н-зв'язків між нейтральними молекулами гідроксидів елементів і слабкодисоційованими силанольними групами, та ймовірною частковою фізичною сорбцією катіонів (I).

По іншому відбувається сорбція на аеросилах ДМХСА і А-300 (рис. 7.14 **II**, рис. 7.2 **II а**) катіонів групи (**II**), гідроліз яких починається в кислій області ( $pH \ 0 \div 2$ ) при  $pH < pH_{ТНЗ}$ . На відміну від (**I**), сорбція (**II**) з різним ступенем інтенсивності ( $50 \div 100\%$ ) відбувається практично у всій досліджуваній області  $pH$  ( $1 \div 8$ ), незалежно від типу аеросилу. Навіть при  $pH \ 1$  елементи цієї групи сорбуються на  $60 \div 70\%$ . Цей факт можна пояснити враховуючи стан цих іонів у водних розчинах. Відомо [17], що вже при  $pH \ 1$  певна частина цих іонів знаходиться у вигляді нейтральної гідроксоформи. При цьому ступінь вилучення розглянутих іонів пов'язана з кислотно-лужними властивостями сорбованої гідроксоформи. Таким чином, серед розглянутих катіонів металів:  $Ti(IV) (100\%) > Sb(III) (90\%) > Bi(III) (80\%)$ , розташовані за їх кислотними характеристиками, спостерігається зниження ступеня їх сорбції ОС (ДМХСА–Ас). Істотних відмінностей в порівнянні значень  $pH_{опт}$  для ОС (ДМХСА–Ас) і А-300 в разі сорбції єдиного катіона груп (**I**) або (**II**) немає, істотних відмінностей немає, а сорбційно-активною формою є нейтральною молекулою  $M(OH)_n$  (табл. 4.1).

Порівнюючи S-pH криві сорбційних залежностей ЛГК (**III**) для аеросилів А-300 і ОС (ДМХСА–Ас), можна відзначити наступні відмінності (рис. 7.2 **III а** і рис. 7.14 **III**): по-перше, зміна  $pH_{опт}$  сорбції досліджуваного ЛГК на простих і модифікованих аеросилах (для А-300  $pH_{опт}(Al, Ga, In)$  дорівнює 4, для ДМХСА  $pH_{опт}(Ga) - 3$ ,  $pH_{опт}(In) - 4$ ,  $pH_{опт}(Al) - 6$ ; по-друге, на відміну від модифікованого аеросилу, який не здатний сорбувати ЛГК при  $pH < pH_{ТНЗ}$ , для аеросилу А-300 спостерігається незначна адсорбція досліджуваних елементів з кислих розчинів ( $S_{Ga, pH=2}(A-300) = 12\%$ ,  $S_{In, pH=2}(A-300) = 54\%$ ,  $S_{Al, pH=2}(A-300) = 25\%$ ).

Для ЛГК (**III**), ступінчастий гідроліз яких здійснюється в слабкокислій області  $pH \ 3 \div 6$ , а тому через неоднорідність складу їх ЙМФ в заданому діапазоні, сорбція на А-300 (рис. 7.2 **III а**) може бути представлена як отриманий ефект їх взаємодії з силанольними групами за кількома механізмами одночасно за схемами 7.6-7.9. На відміну від аеросилу А-300, значення  $pH_{опт}$  сорбції ЛГК (**III**) ОС (ДМХСА - Ас)

практично збігаються з рН утворення нейтральної гідроксоформи досліджуваних елементів у водному розчині рН Ме(ОН)<sub>n</sub> (табл. 7.3).

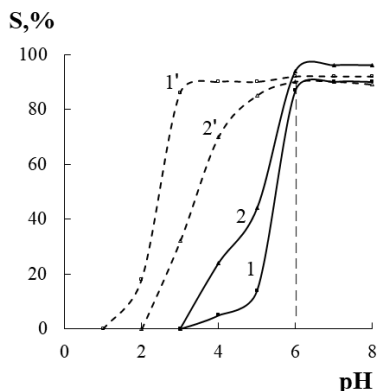
Таблиця 7.3

**Фізико-хімічні характеристики досліджуваних елементів  
і кількісні характеристики їх сорбції  
на поверхні аеросилів А-300 і ДМХСА**

№ групи	Ме	рНМе(ОН) <sub>n</sub> , [104]	А-300		ДМХСА	
			рН <sub>опт</sub>	S, %	рН <sub>опт</sub>	S, %
II	Sb	0,5	2,0	95	3,0	90
	Ti	1,0	3,0	100	3,0	100
	Bi	0,0	3,0	85	3,0	80
III	Ga	3,0	4,0	95	3,0	90
	In	4,5	4,0	100	4,0	90
	Al	6,0	4,0	90	6,0	100
	Fe	4,0	3,5	95	4,0	95
	Cr	6,0	4,5	95	6,0	85
I	Pb	7,8	6,0	90	6,0	90
	Zn	6,0	5,0	100	6,0	100
	Ni	8,0	8,0	50	8,0	75
	Co	9,0	8,0	40	8,0	80

Можна стверджувати, що вилучення катіонів (III) поверхнею ОС (ДМХСА - Ас), а також для перерахованих вище катіонів (I) і (II) груп також в основному пояснюються молекулярною сорбцією їх нейтральної гідроксоформи за схемою 7.6. Ймовірно, на поверхні ОС (ДМХСА-Ас), внаслідок його гідрофобності, на відміну від А-300, виключається аквація іонів сорбату в сорбентній фазі, що мінімізує його взаємодію з КМе за рахунок фізичних сил. Таким чином, унеможливується зміщення рН<sub>опт</sub> сорбція ЛГК (III) для ОС (ДМХСА-Ас) в порівнянні з А-300, що пов'язано зі зміною внеску різних сорбційних механізмів в загальний сорбційний процес. Якщо всі перераховані вище процеси відбуваються на А-300, то нейтральні гідроксоформи переважно сорбуються на ДМХСА. Це може бути

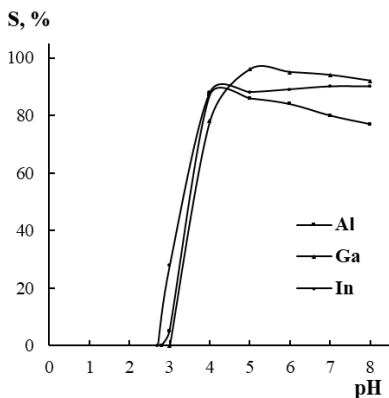
підтверджено результатами сорбції представників групи (III) Ga(III) і In(III) катіонів з водних розчинів, що містять ацетат натрію (0,5 моль/л) (рис. 7.15).



**Рис. 7.15.** Залежність ступеня сорбційної екстракції 1 – Ga(III), 2 – In(III) з 0,5 моль/л розчинів ацетату натрію ОС (ДМХСА–Ас) від рН розчину. Криві 1' і 2' відповідно для Ga(III) і In(III) наводяться для порівняння і демонструють сорбцію з водних розчинів.

Слід відзначити, що при наявності ацетат-іонів рівновага гідролізу цих катіонів зміщується в лужну область рН. В той же час, якщо при відсутності ацетат-іонів значення  $pH_{\text{отт}}$  сорбції - для Ga(III) рН 3 і для In(III) рН 4 (рис. 7.15 криві 1' і 2'), то в їх присутності максимальна сорбція цих елементів досягається тільки після рН 6 (рис. 7.15 криві 1 і 2), тобто при утворенні нейтральних гідроксоформ досліджуваних іонів з подальшим їх хімічним зв'язуванням у вигляді поверхневих гідроксокомплексів.

Помітна різниця в ході залежностей S-pH для простих і модифікованих аеросилів може бути пов'язана як зі зміною структури функціональних груп в результаті гідрофобізації сорбенту, так і з впливом ацетону, використовуваного для змочування поверхні ДМХСА. Для вирішення цього питання було цікаво вивчити сорбцію Al, Ga, In на простому аеросилі в присутності ацетону, зберігаючи всі інші умови експерименту незмінними (рис. 7.16).



**Рис. 7.16.** Залежність ступеня сорбційної екстракції Al, Ga, In аеросилом А-300 від рН розчинів при наявності ацетону (5%, об.). Сорбційні умови:  $m = 0,1$  г;  $\tau = 60$  хв;  $T = 293$  К.

Порівняння форм кривих залежностей ступеня екстракції Al, Ga, In від рН середовища на А-300 в присутності і без використання ацетону (рис. 7.2. III а) показує, що розчинник, беручи участь в сорбційному процесі, змінює характер сорбції на аеросилі А-300, наближаючи його до сорбції на ДМХСА. Сольватно-гідратна оболонка, що утворилася в присутності ацетону, змінює кислотнo-лужні властивості силанольних груп аеросилу А-300. Це призводить до того, що катіонним формам Al, Ga, In в кислому середовищі складніше брати участь в явному йонному обміні з групами зниженої кислотності. У більш лужному інтервалі рН, коли досягається максимальна екстракція Al, Ga, In на аеросил А-300, вплив ацетону незначний. Однак, як показує порівняння кривих S-рН для ДМХСА і А-300, диференціюючу дію ОС (ДМХСА-Ас) по відношенню до елементів алюмінієвої підгрупи обумовлена наявністю на модифікованій поверхні гідрофобних ділянок.

Свідченням сильної фіксації сорбатів поверхнею ОС (ДМХСА-Ас) є експериментальні дані про десорбцію всіх розглянутих елементів з дистильованою водою, в водних розчинах  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з концентрацією 1 моль/л (табл. 7.4).

Таблиця 7.4

**Ступінь десорбції (%) елементів промивним розчином  
з поверхні аеросилів А-300 і ДМХСА**

Елемент	Сорбент			
	А-300		ДМХСА	
	Розчин для промивання, V = 50 см <sup>3</sup>			
	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Sb	11	77	23	80
Ti	3	41	5	35
Bi	24	50	25	90
Al	38	55	25	60
Ga	21	38	15	45
In	15	85	5	55
Fe	23	54	8	75
Cr	27	97	15	95
Pb	26	100	11	100
Zn	2	99	4	96

Як можна побачити з табл. 7.4, розчини різної концентрації NH<sub>4</sub>Cl, NaCl і дистильована вода що, зазвичай використовуються для десорбції іонообмінних поглинутих елементів, в цих випадках не були ефективними (D ≈ 10% при елюентному об'ємі більше 50 мл), що є свідченням сильної фіксації сорбатів на поверхні. У разі дистильованої води десорбція катіонів металів практично не спостерігається, і тільки для Sb(III), Bi(III), Al(III) досягає максимального значення в 25%, що свідчить про мінімізацію сорбції елементів за рахунок електростатичних сил на поверхні ДМХСА, в порівнянні з А-300, де відсоток десорбції водою в цілому вище. Слід зазначити, що всі досліджувані елементи характеризуються більш ефективним вилученням з поверхні сорбенту розчином кислоти, ніж дистильованою водою, що свідчить про переважну сорбцію нейтральних гідроксоформ елементів. Ця тенденція найбільш чітко спостерігається для елементів, здатних до гідролізу в лужних середовищах: 50 мл розчину сульфатної кислоти з концентрацією

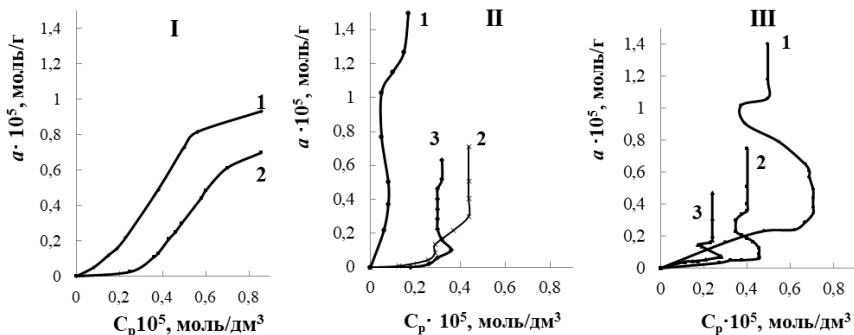
0,1 моль·л<sup>-1</sup> десорбують Zn(II), Pb(II) кількісно (96÷100%). Для Sb(III) і Bi(III) помітна десорбція (80÷90%) кислотними розчинами, з нашої точки зору, пов'язана з відмінностями кислотно-основних характеристик сорбатів і сорбентів: нейтральні гідроксокомплекси Sb(OH)<sub>3</sub> і Bi(OH)<sub>3</sub> характеризуються найбільш вираженими кислотними властивостями серед гідроксидів досліджуваних елементів, складніше взаємодіють з силанольними групами поверхні ДМХСА, що також мають кислотний характер. Десорбція Ti(IV) ускладнена (35%), у зв'язку з підвищеною спорідненістю до кремнеземної матриці. Ступінь десорбції ЛГК (III) корелює з величиною основності їх нейтральної гідроксоформи: Cr(OH)<sub>3</sub> (95%) > Fe(OH)<sub>3</sub> (75%) > Al(OH)<sub>3</sub> (60%) > In(OH)<sub>3</sub> (55%) > Ga(OH)<sub>3</sub> (45%).

Порівняння результатів сорбції Al(III), Ga(III), In(III), Ti(IV), Bi(III), Sb(III), Fe(III), Cr(III) на аеросилах А-300 і ДМХСА при змінюванні рН показало, що різні значення рН максимальної сорбції для ЛГК на поверхні ОС (ДМХСА–Ac) і А-300 обумовлені заміною гідратної оболонки сольватом в процесі гідрофілізації сорбенту полярним розчинником. При цьому, гетерогенний гідроліз ЛГК у фазі ОС (ДМХСА–Ac) виключається і сорбат кількісно вилучається ОС у вигляді нейтральних гідроксоформ, як тільки вони утворюються у водній фазі відповідно до їх кислотно-лужних властивостей.

## **7.6. Ізотерми сорбції в гетерогенній системі ДМХСА – полярний розчинник – водний розчин катіонів металів**

Для обґрунтування механізму сорбції і підтвердження активної участі шару полярного розчинника в міжфазних явищах в гетерогенній системі «ДМХСА - Р - водний розчин КМе» побудовані ізотерми в координатах: адсорбція (А, моль/г) - рівноважна концентрація сорбату (С<sub>р</sub>, моль/л), геометрія яких підтверджує відмінності в поведінці катіонів різних груп при переході від водної фази до поверхні ОС (ДМХСА–Ac) (рис. 7.17). Так, представники (I) групи КМе Cu<sup>2+</sup> і Zn<sup>2+</sup> мають ізотерми S-типу (рис. 7.17 I). У випадку з ЛГК (рис. 7.17 II, III)

ізотерми сорбції на поверхні ОС (ДМХСА–Ас) комбіновані, і не мають аналогів видам ізотерм, що відповідають відомій класифікації Джайлза [23], оскільки складаються з декількох ділянок різної тривалості і геометрії.



**Рис. 7.17.** Ізотерми сорбції в гетерогенній системі «ДМХСА–Ас–водний розчин КМе» при значеннях  $pH_{opt}$ ;  $T = 293\text{ K}$ ,  $m = 0,1\text{ г}$ ;  $\tau = 60\text{ хв}$ .

**I:** 1 –◆– Zn(II); 2 –▲– Cu(II);

**II:** 1 –●– Ti(IV); 2 –×– Sb(III); 3 –◆– Bi(III);

**III:** 1 –●– Al(III); 2 –■– Ga(III); 3 –▲– In(III).

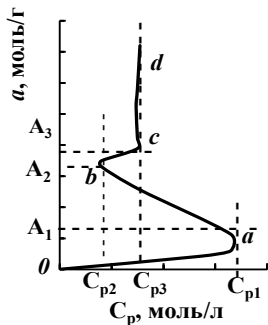
Для розуміння особливостей формування отриманих ізотерм сорбції, нами використовувалися найбільш загальні підходи до пояснення взаємозв'язку між геометричними параметрами окремих фрагментів отриманих ізотерм сорбції в гетерогенній системі «ДМХСА–Р–водний розчин ЛГК» і кількісними параметрами, що характеризують міжфазний розподіл йон-молекулярних форм ЛГК з урахуванням їх кислотно-лужних властивостей.

На рис. 7.18 представлена гіпотетична форма ізотерми сорбції, яка є репрезентативною для всіх ЛГК, а в табл. 7.5 на прикладі гетерогенних систем «ДМХСА–Ас–водний розчин ЛГК» представлені кількісні характеристики зазначених ділянок, обумовлених певними процесами і сорбцією в системі за участю окремих її компонентів.

Значення  $C_{p1}$ ,  $C_{p2}$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  ( $\Delta C_p = C_{p1} - C_{p2}$ ), ( $\Delta A = A_2 - A_1$ ) виводяться з відповідних ізотерм, побудованих для даної ЛГК.

Таблиця 7.5

**Кількісні характеристики окремих ділянок комбінованих ізотерм сорбції в гетерогенній системі «ДМХСА–Ас – водний розчин ЛГК»**



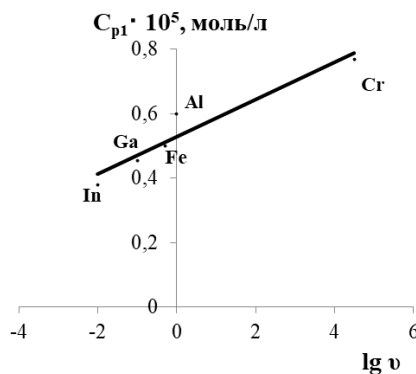
**Рис. 7.18.** Гіпотетична ізотерма сорбції для гетерогенної системи «ДМХСА–Р–водний розчин ЛГК».

Me	$(C_{p1}) \cdot 10^5$ моль/л	$(A_1) \cdot 10^5$ моль/г	$\Delta C_p \cdot 10^5$ моль/л	$\Delta A \cdot 10^5$ моль/г	$D_c$
Sb	0,29	0,133	–	–	
Ti	0,08	0,503	0,03	0,657	5,3
Bi	0,36	0,103	0,06	0,182	0,9
Ga	0,46	0,060	0,11	0,155	0,5
In	0,28	0,087	0,11	0,061	0,9
Al	0,69	0,342	0,31	0,473	1,9
Fe	0,5	0,190	0,05	0,455	2,6
Cr	0,77	0,193	0,49	0,415	0,9

Ділянка  $oa$ , що виходить з нуля координат, характеризується різною довжиною і кутом нахилу щодо осі абсцис і відповідає відносно невеликій поглинальній здатності в залежності від характеру ЛГК і сорбційних умов ( $pH$ ,  $t$ ). Зміщення сорбційної ізотерми в бік зниження рівноважної концентрації зі збільшенням адсорбції в цілому відповідає ділянці  $ab$ , що характеризує перехід сольватних молекул сорбату з шару полярного розчинника, на рівні його насичення, в кремнеземну матрицю ДМХСА. Ділянки  $bc$  і  $cd$  є вертикально висхідною складовою пов'язані з заповненням поверхні ДМХСА сорбатом на залишкових силанольних групах.

Якщо припустити, що розділ  $oa$  ( $0 \div C_{p1}$ ) ізотерми сорбції характеризує перехід (екстракцію) молекулярної гідроксоформи сорбату з об'єму водного розчину в тонкий шар Р, то його довжину слід співвідносити з відповідними характеристиками сорбату, зокрема з ефективністю вилучення, що супроводжується частковою заміною

гідратної оболонки нейтральних гідросокомплексів і координованої води з молекулами Р. Чим активніше йде сольватація нейтральних форм ЛГК молекулами Р, яка характеризується кінетичним параметром – лабільністю водних комплексів елементів ( $\nu$  - швидкість обміну лігандів води в аквакомплексах) [16], тим швидше відбувається насичення шару Р і, відповідно, тим меншою тривалістю повинен характеризуватися розділ  $0a$  ізотерм. Це наочно демонструє залежність значення  $C_{p1}$  від логарифма швидкості обміну молекул води в аквакомплексах для ряду елементів (рис. 7.19).



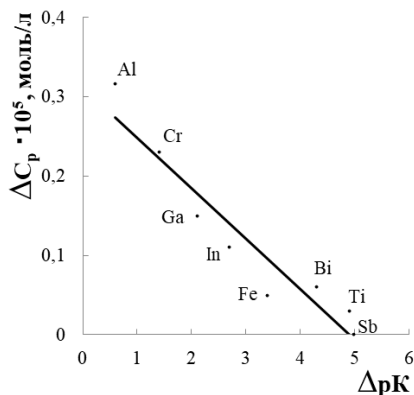
**Рис. 7.19.** Залежність величини ( $C_{p1}$ ) від логарифма швидкості обміну молекул води в деяких аквакомплексах ЛГК для ОС (ДМХСА - Ас).  $y = 0,063x + 0,503$  ( $R^2 = 0,94$ ).

Як видно з табл. 7.5, шар розчинника має порівняно невелику поглинальну здатність ( $A_1$ ) щодо ЛГК, про що свідчать малі значення коефіцієнтів розподілу  $D_c = (C_0 - C_{p1})/C_{p1}$ , де  $C_0$  - концентрація іонів металу в вихідному водному розчині, моль/л. Наведені в табл. 7.5 значення  $D_c$  істотно не змінюються в діапазоні концентрацій  $0 \div C_{p1}$  для кожного з розглянутих металів, що свідчить про відсутність можливості полімеризації (асоціації) сорбату в шарі Ас.

Спостережуване негативне відхилення рівноважних концентрацій сорбату (в гіпотетичному місці ізотерми  $ab$ ) зі збільшенням початкової концентрації сорбату свідчить про те, що

перенесення молекул сорбату з шару розчинника в силанольні групи кремнеземної матриці кінетично більш вигідне, ніж перенесення з глибини водного розчину в тонкий шар розчинника (рис. 7.19, табл. 7.5, значення  $\Delta C_p$  і  $\Delta A$ ). Цей перерозподіл нейтральної гідроксоформи сорбату в гетерогенній системі ДМХСА–Ac–водний розчин ЛГК, ймовірно, обумовлений кінетичними і термодинамічними відмінностями при переході цієї форми з однієї фази в іншу. Про це свідчить той факт, що утворення нейтральних частиць у водних розчинах ЛГК і їх перенесення з об'єму розчину на поверхню сорбенту через органічний шар Р (згідно з уявленнями про кінетику і термодинаміку зовнішньої дифузії) відбувається менш активно, в порівнянні з кінцевою стадією – хемосорбцією молекул сорбату за залишковими силанольними групами ДМХСА, що впливає на форму ізотерм сорбції: загальна сорбційна здатність різко зростає разом зі зниженням рівноважної концентрації сорбату. При цьому чим менша спорідненість молекул сорбату до силанольних груп за різницею кислотно-лужних властивостей сорбату ( $pK_r M^{n+}$  – табл. 7.1) і сорбенту ( $pK_1(\text{SiOH}) = 5,60$ ;  $pK_2(\text{SiOH}) = 6,24$ ) [3];  $\Delta pK = |pK(\text{SiOH}) - pK_r M^{n+}|$ , тим більше зміщення ізотерми сорбції в бік зниження рівноважної концентрації (рис. 7.20), тобто глибина стрибка рівноважних концентрацій корелює з кислотно-лужними властивостями компонентів гетерогенної системи.

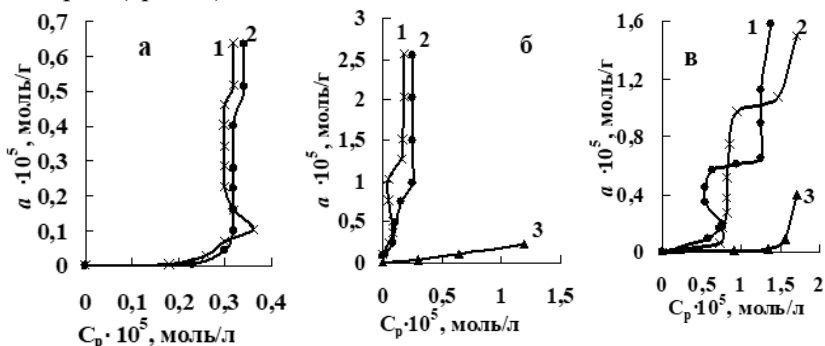
Як впливає з таблиці 7.5, у випадку з іонами  $\text{Cr}^{3+}$  та  $\text{Al}^{3+}$ , значення  $\Delta C_p$  найвищі – 0,49 та 0,31 відповідно. Виходячи з основності нейтральних гідроксоформ вказаних металів і відповідно до уявлень про сорбцію як кислотно-лужний процес ( $\Delta pK$  для Cr – 1,4; Al – 0,6), їх закриття силанольними групами є менш активним порівняно з іншими досліджуваними катіонами ( $\Delta pK$  : для Sb – 5,0; Ti – 4,9; Bi – 4,3; Fe – 3,4; Ga – 2,7; In – 2,1; Zn – 2,1; Cu – 1,9). Для аквакомплексів Cr(III) і Al(III), як менш лабільних серед досліджуваних іонів, перехід в шар Р ускладнений, що відповідає різкому зсуву їх рівноважних концентрацій (рис. 7.20).



**Рис. 7.20.** Залежність величини ( $\Delta C_p = C_{p1} - C_{p2}$ ) від значення  $\Delta pK$  для ОС (ДМХСА–Ас).  $y = -0,064x + 0,312$  ( $R^2 = 0,92$ ).

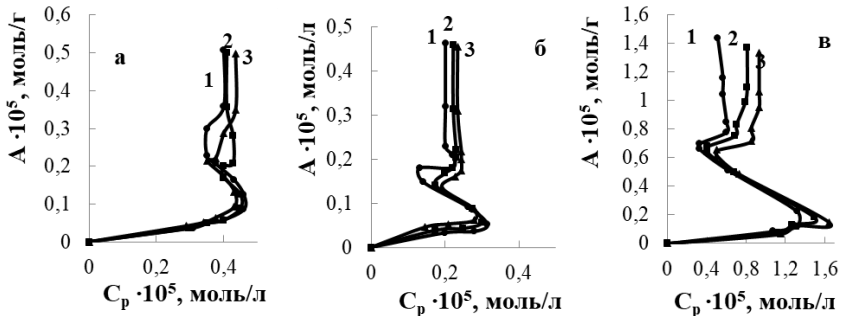
У випадку з Sb(III), Cu(II) і Zn(II) ізотерми, як показано вище (рис. 7.17), мають типовий S-подібний вигляд. Виходячи з лабільності їх аквакомплексів і значних розбіжностей кислотно-основних характеристик сорбенту і сорбату, можна зазначити, що в даному випадку не є можливим розділити поверхневі процеси на екстракційну і адсорбційну складові. Таким чином, складний вигляд розглянутих ізотерм сорбції ЛГК обумовлений кінетичними особливостями встановлення рівноваги в кожному поглинаючому шарі певної гетерогенної системи. Це може бути підтверджено результатами порівняння ізотерм сорбції ЛГК, отриманих при значенні рН, відмінному від оптимального значення ( $pH_{opt}$ ). В даному випадку складний характер ізотерм не спостерігається, як показано на прикладі сорбції Ti(IV), Bi(III) та Cr(III) (рис. 7.21 а – в). Збільшення частки САФ металу в розчині при  $pH > pH_{opt}$  (криві 2) або зниження при  $pH < pH_{opt}$  (криві 3) призводить до того, що його концентрація у всіх фазах гетерогенного ДМХСА–Ас–водний розчин КМе змінюється миттєво і не дає можливості зафіксувати поетапний масопереніс сорбату в окремих фазах цієї системи. При  $pH_{opt}$  в системі узгоджуються термодинамічні параметри реакції утворення САФ з кінетичними можливостями перенесення маси цієї форми від об'єму водної фази до

шару Р і далі до залишкових силанольних груп, що впливає на форму ізотерми (криві 1).



**Рис. 7.21.** Ізотерми сорбції: **а** – Vi(III) при рН 3 і 5 (криві 1 і 2), **б** – Ti(IV) при рН 3; 4 і 1 (криві 1, 2 і 3), **в** – Cr(III) при рН 4; 6 і 3 (криві 1, 2, 3) в гетерогенній системі «ДМХСА - Ас - водний розчин ЛГК».

Багатокомпонентність досліджуваних гетерогенних систем ускладнює класичні термодинамічні дослідження сорбції і розрахунки відповідних функцій. При підвищенні температури відбуваються визначені зміни складу і стану як сорбату в розчині, так і поверхневої фаз, що впливає на сорбційну рівновагу між ними. На прикладі сорбції аналогових елементів алюмінієвої підгрупи, ми зробили спробу вивчити вплив температури на механізм сорбції в досліджуваній системі. Отримані при 293, 303, 323 К ізотерми представлені на рис. 7.22. Слід зазначити, що в цілому процес сорбції в системі – це екзотермічний процес. При зміні температури форма ізотерм практично не змінюється, але змінюється довжина їх окремих ділянок. Найбільші зміни відбуваються на ділянках, що характеризують процес екстракційного перенесення в шар Р в порівнянні з ділянками, що відображають сорбцію силанольними групами. При підвищенні температури значення  $C_{p1}$  і  $C_{p2}$  збільшуються, однак величина  $\Delta C_p$  змінюється незначно. Це цілком закономірно, якщо мати на увазі, що перенесення речовини в шар Р є фізичним процесом, а розподіл сорбату між шаром Р і силанольними групами КЗМ можна розглядати як хемосорбцію.



**Рис. 7.22.** Ізотерми сорбції: **а** – Ga(III), **б** – In(III), **в** – Al(III) на ДМХСА гідрофілізовані ацетоном при температурах: 1 – 20 °С; 2 – 30 °С; 3 – 50 °С ( $m = 0,1$  г;  $\tau = 60$  хв;  $pH = 5$ )

З урахуванням вищевикладеного, механізм сорбційно-екстракційних процесів в гетерогенній системі ДМХСА - Р - водний розчин ЛГК може бути представлений у вигляді наступної схеми:



Таким чином, детальний аналіз складних, комбінованих ізоTERM сорбції в гетерогенній системі ДМХСА–Ac–водний розчин ЛГК свідчить про багатоступеневість розподілу сорбату між фазами: екстракція нейтральної гідроксоформи ЛГК в шар Р, і перенесення сорбату з шару Р в кремнеземну матрицю ДМХСА. В цілому механізм сорбції в досліджуваних гетерогенних системах можна представити у

вигляді безперервного екстракційно-сорбційного процесу, де на границях фаз тонкого шару, що «приймає» і «віддає», одночасно здійснюється як екстракція, так й сорбція. При цьому розчинник виконує як функцію гідрофілізації поверхні, так й транспортування - перенесення частинок сорбату в сорбційноактивні центри на поверхні кремнезему. Тому цікаво вивчити вплив природи розчинника, що належить до різних класів, на механізм розподілу сорбату в ДМХСА–Р–водний розчин ЛГК.

### **7.7. Вплив природи Р-гідрофілізатора на вилучення Al(III), Ga(III), In(III) з водних розчинів поверхні ОС (ДМХСА–Р)**

На даний момент одним з актуальних питань теорії сорбції з водних розчинів ЛГК гідрофобними органокремнеземами є розкриття ролі модифікуючого фактора закріплених речовин-гідрофілізаторів в явищах перерозподілу сорбату в межах «адсорбційної фази». В наслідок чого може бути істотна зміна хімічної спорідненості знов організованої поверхні до окремих ЙМФ ЛГК внаслідок ефекту пересольватації й істотної зміни їх рівноважних станів. Тому вивчення впливу Р на адсорбційну рівновагу в гетерогенній системі актуально як у зв'язку з пошуком оптимальних умов для повного виділення, розділення і концентрування мікроелементів, так і з теоретичної точки зору.

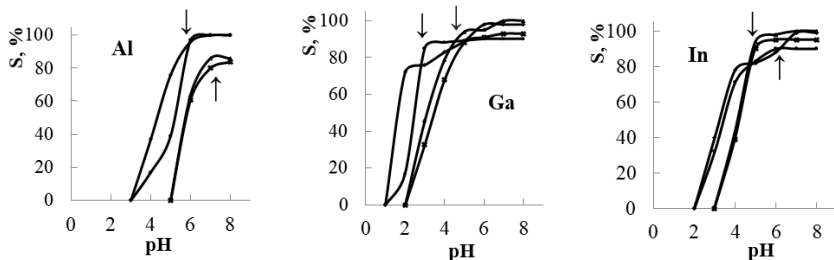
У той же час в літературі думки авторів різняться: деякі з них стверджують, що в більшості випадків сорбція з водно-органічних середовищ вище, ніж з води; інші вважають, що органічні розчинники, беручи участь в сорбційному процесі, сольватують поверхню оксигідратів і конкурують з електролітами за сорбційні центри поверхні [16, 28-30].

Зрозуміло, що при наявності Р змінюється структура води і, як наслідок, змінюється ступінь гідролізу елементів. Слід зазначити, що при розчиненні спиртів у воді можливі, наприклад, дві протилежні тенденції. З одного боку, молекули спирту розташовуються у

порожнечі квазікристалічної решітки води, утворюють велику кількість зв'язків Ван-дер-Ваальса з навколишніми молекулами води, і таким чином «стабілізують» структуру води, тобто зміцнюють зв'язок між молекулами води; з іншого боку, розчинення у воді досить великих молекул спиртів має призвести до ослаблення водневих зв'язків між молекулами води і збільшенню долі неструктурованих молекул, тобто, «руйнуванню» структури води. Руйнівна властивість молекул спирту залежить від їх концентрації, довжини і форми вуглеводневого радикала. Зрозуміло, що «стабілізація» і «розпушування» водної структури відповідно послаблює або підсилює гідроліз елементів, що, ймовірно, вплине на адсорбцію таких елементів, що легко гідролізуються, як Al, Ga, In, ступінь і рН адсорбції яких залежить від глибини гідролітичних процесів.

У зв'язку з вищесказаним, здавалося цікавим вивчення того, як наявність Р в гетерогенній системі впливає на величину адсорбції Al(III), Ga(III), In(III) ОС (ДМХСА–Р), а також з чим пов'язаний цей вплив – зі зміною ступеня гідролізу елементів або з участю Р в сорбційному процесі і зміні ємності адсорбенту.

Адсорбційні властивості ДМХСА попередньо гідрофілізованого Р (Et, DMSO, Ac, AcN) по відношенню до водних розчинів ( $10^{-5} \div 10^{-6}$  моль/л) солей Al(III), Ga(III), In(III) вивчалися в статичних умовах. Вибір в якості розчинників-гідрофілізаторів поверхні ДМХСА цих Р, що відносяться до різних класів, пов'язаний з відмінностями в їх фізико-хімічних характеристиках і, зокрема, донорним числом (DN) (табл. 7.2). Результати сорбційної екстракції Al(III), Ga(III), In(III) в залежності від кислотності (рН) дисперсійного середовища поверхнею ОС (ДМХСА–Р) з використанням різних за природою Р, представлені на рис. 7.23. Як випливає з рис.7.23, для всіх досліджуваних елементів зі збільшенням значення DN  $pH_{opt}$  сорбції (позначеної на кривих стрілкою) зміщуються в лужну область, що, безсумнівно, обумовлено відмінностями в їх донорно-акцепторних властивостях по відношенню до САФ елементів в порівнянні з водою (DN = 18).

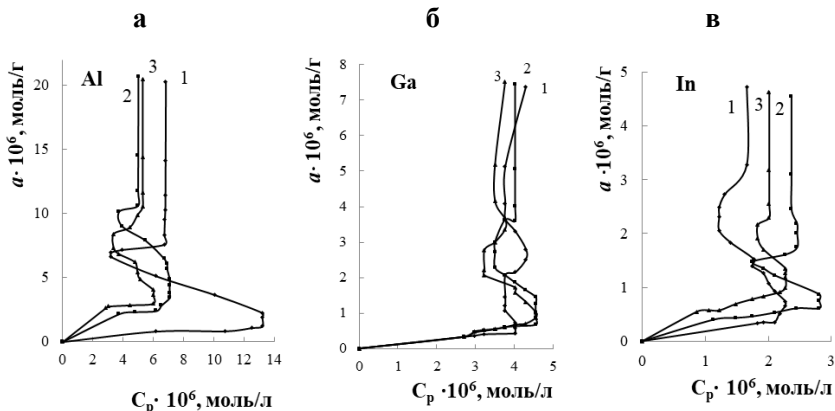


**Рис. 7.23.** Залежність ступеня сорбції Al(III), Ga(III), In(III) від рН середовища поверхнею ДМХСА, просоченої молекулами Р (DN): –◆– AcN (14,1); –●– Ac (17); –▲– Et (19,6); –×– DMSO (28,9).

Так, Ac і AcN, сольватуєча здатність молекул яких по відношенню до нейтральних гідроксоформ Al(III), Ga(III), In(III) з урахуванням їх кислотно-лужних властивостей перевищує молекули води, призводить до зміщення  $pH_{opt}$  сорбції в кислу область. Для Et і DMSO спостерігається зворотня залежність: сольватація нейтральних гідроксоформ молекулами Et протікає менш активно в порівнянні з їх гідратацією, в результаті чого значення  $pH_{opt}$  сорбції зміщуються в лужну область. Таким чином, для Р, значення DN якого менше, ніж у води,  $pH_{opt}$  сорбції досліджуваних елементів зміщується в кислу область і навпаки, що може бути використано при розробці методів розділення аналогових елементів при зміні рН середовища і природи Р.

Ступінь сорбції цих елементів також дещо змінюється від зміни природи Р. Більш того, у випадку з Ac і AcN ступінь вилучення більш основної гідроксоформи Al помітно вище, ніж у випадку з Et і DMSO. Для Ga і In, на відміну від Al, існує більша спорідненість до Et і DMSO. Чим більша різниця в кислотно-лужних властивостях вилучаємих нейтральних гідроксоформ ЛГК і Р, тим активніше відбувається екстракція сорбату в шар Р. Для підтвердження активної участі шару Р в міжфазних явищах в системі ДМХСА–Р–водний розчин ЛГК побудовані ізотерми сорбції Al(III), Ga(III), In(III) при використанні досліджуваного Р (рис. 7.24). Аналіз таких складних ізотерм сорбції показав, що Р, як гідрофілізуючий агент, утворює тонкий шар,

гідрофобно закріплений по фрагментам диметилхлорсилану, який вибірково поглинає (екстрагує) з водного розчину при  $pH_{opt}$  тільки нейтральні гідроксоформи цих елементів (ділянка  $0a$ , рис. 7.18), які в подальшому за рахунок адсорбції переходять на залишкові силанольні групи КЗМ (ділянка  $ab$  і  $bc$ ). Тому шар Р виконує транспортну функцію і грає роль рідкої мембрани.

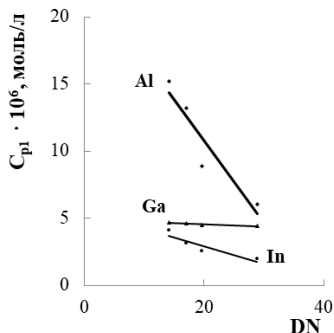


**Рис. 7.24.** Ізотерми сорбції Al (а), Ga (б), In (в) ДМХСА у присутності: Et (1); Ac (2) і AcN (3) при  $pH$  6;  $V_{розчинника} = 1,25$  мл;  $T = 293$  К.

При заміні Et на Ac чи AcN змінюється як ємність шару Р для досліджуваних елементів ( $A_1$ ), так і тривалість початкової ділянки ізотерм ( $0 - C_{p1}$ ). У разі використання Ac і AcN ємність шару Р трохи більше в порівнянні з Et (при наявності Et  $A_1$  для Al, Ga, In - 1,19; 0,42;  $0,65 \cdot 10^{-6}$  моль/г, у випадку Ac - 3,42; 0,60;  $0,8 \cdot 10^{-6}$  моль/г і AcN - 4,06; 0,87;  $1,35 \cdot 10^{-6}$  моль/г відповідно). Цей факт добре узгоджується з даними залежностей S-pH і спорідненостю молекул Р по відношенню до нейтральних гідроксоформ ЛГК. За значеннями ємності шару Р досліджувані елементи можуть розташовуватися в наступному ряду:  $Ga < In < Al$ , незалежно від характеру Р. В цілому ємність шару Р характеризується невеликими значеннями. У нашому випадку шар Р служить носієм нейтральних гідроксоформ ЛГК з водного середовища

до кремнеземної матриці і в основному відповідає за швидкість і вибірковість переносу.

Про екстракційний перенос молекул нейтрального сорбату в шар Р також свідчить зворотній зв'язок між величиною  $C_{p1}$  і величиною DN розчинника (рис. 7.25).



**Рис. 7.25.** Залежність значення  $C_{p1}$  від значень розчинника DN для Al(III), Ga(III), In(III).

Слід зазначити, що при зміні природи розчинника відмінності в значенні  $C_{p1}$  для алюмінію найбільш помітні, так як його гідросокомплекси найменш лабільні. Розмір іона  $Al^{3+}$  (його аквакомплексів), здатність до гідролізу і сольволізу відіграють вирішальну роль в перенесенні його нейтральних частинок у вигляді гідроксидів з водного середовища в шар Р, що дозволяє легко відокремити Al(III) від його аналогів Ga(III) і In(III). У випадку останніх спостерігається залежність  $C_{p1} - DN$ , що вказує на можливість розділення Ga і In при варіюванні природи Р-гідрофілізатора.

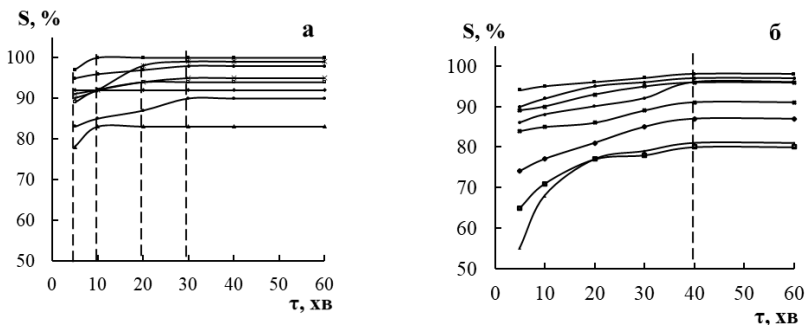
Таким чином, аналіз ізотерм сорбції ЛГК при варіюванні природи Р показав, що вплив розчинників пов'язаний як зі зміною ємності сорбенту по відношенню до цих елементів, так і з процесами утворення САФ в результаті гідролізу і розчинення молекул адсорбата в поверхневому шарі органічного кремнезему. Вибірковість ДМХСА по відношенню до елементів-аналогів підгрупи алюмінію визначається природою імпрегнованого Р та його електронодонорними

властивостями, а також відмінностями в кислотно-лужних і кінетичних параметрах компонентів досліджуваної гетерогенної системи. При цьому органічний Р, з одного боку, є гідрофілізуючим агентом, з іншого - бере активну участь в сорбційних процесах, подібно до того, як поверхневий гідратний шар, в разі  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , бере участь в гідролітичному перетворенні сорбату в зручну для сорбції форму, що дає нам право стверджувати не про вибірковість вихідного органічного кремнезему - ДМХСА, а про вибірковість в цілому ОС (ДМХСА-Р) по відношенню до елементів-аналогів підгрупи алюмінію.

Теоретичний аналіз закономірностей швидкості сорбції, крім інформації, що використовується для розділення, концентрування і очищення речовин різної природи, дає можливість уточнити уявлення про природу і механізм сорбційних процесів. Тому нами проведено порівняльний аналіз швидкості сорбційних процесів гідроксоформ ЛГК в гетерогенних системах «ДМХСА-Р-ЛГК» і «аеросил А-300-ЛГК». Відомо, що дисперсні аморфні кремнеземи (аеросили) характеризуються відсутністю пор, тому граничною стадією сорбції в системі «аеросил-ЛГК» є зовнішня дифузія. При цьому швидкість сорбції в гетерогенному розчині ДМХСА-Р-водний розчин ЛГК може бути обмежена утворенням в розчині нейтральної гідроксоформи, процесами екстракції в імпрегнований шар Р, а також сорбцією на стику нерухомого шару Р – кремнеземної матриці ДМХСА. Як показав аналіз кінетичних кривих сорбції ЛГК на А-300 і ДМХСА (рис. 7.26 а, б), вже в перші хвилини після контакту сорбентів з розчином ЛГК більшість з них сорбовані, а для досягнення рівноважного стану системи потрібен деякий час.

В цілому процес переносу сорбату з об'єму водної фази на кремнеземну поверхню аеросилів носить двоступеневий характер - досить швидко початкову стадію (5 хвилин), за якою слідує повільніший процес до тих пір, поки в системі не встановиться рівновага. Як видно з рис. 7.26 (а), у випадку з аеросилом А-300 час встановлення сорбційної рівноваги в гетерогенній системі залежить від схильності до гідролізу ЛГК і змінюється протягом 5÷30 хвилин.

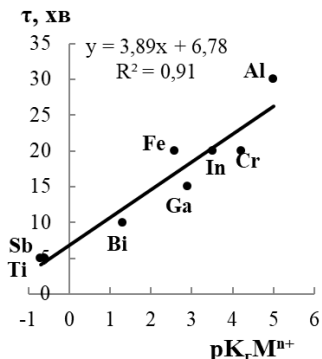
Для ДМХСА рівновага в системі досягає для всіх іонів протягом 40 хвилин (рис. 7.26 б), однак, відмінності в швидкості рівноваги, обумовлені акваатацією ЛГК в об'ємі водного розчину, більш виражені.



**Рис. 7.26.** Залежність ступеня сорбції ЛГК від часу встановлення рівноваги в гетерогенних системах за участю аеросилів: **а** – А-300; **б** – ДМХСА:  $\blacksquare$ – Ti(IV),  $-\text{+}$ – Fe(III),  $-\times$ – Ga(III),  $-\bullet$ – Al(III),  $-\text{ж}$ – In(III),  $-\blacklozenge$ – Sb(III),  $-\square$ – Cr(III),  $-\blacktriangle$ – Bi(III).

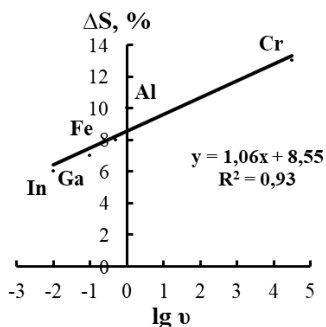
Поверхня аеросилу А-300 частково гідратована, і тому сорбційно-активні форми ЛГК, перш ніж проникнути в сорбційні центри, змушені дифундувати через щільний шар поверхневої гідратної оболонки. При цьому, безсумнівно, на стику фаз, поверхні аеросилу - водного розчину ЛГК, молекули води беруть активну участь в гідролітичних процесах з ЛГК. Відомо [26], що швидкість гідролізу в шарі адсорбованої води на кілька порядків вище швидкості гідролізу сорбату в розчині. У випадку з гідратованим аеросилом А-300 швидкість встановлення рівноваги в цілому менше (до 30 хвилин) в порівнянні з модифікованим сорбентом ДМХСА і в разі ЛГК залежать від їх здатності до гідролізу, яка характеризується відповідною константою. Визначальний вплив процесів акваатації та гідролізу в шарі адсорбованої води на швидкість встановлення рівноваги під час сорбції досліджуваних елементів аеросилом А-300 підтверджується наближеною до лінійної залежністю між часом встановлення рівноваги в гетерогенній системі та схильністю іонів до гідролізу, що

характеризується відповідною рівноважною константою  $pK_rM^{n+}$  (рис. 7.27).



**Рис. 7.27.** Співвідношення часу встановлення рівноваги ( $\tau$ , хв) в гетерогенних системах «аеросил А-300 - розчини ЛГК» зі значенням  $pK_rM^{n+}$ .

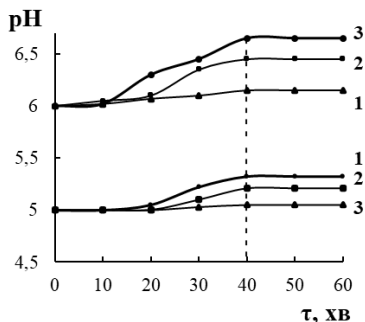
Час встановлення рівноваги в системі «ДМХСА–Р–водний розчин ЛГК» досягає 40 хвилин і не пов'язаний безпосередньо з гідролітичною здатністю елементів, обумовлений участю в сорбції імпрегнованого органічного шару Р. Як показав аналіз кривих на ДМХСА (рис. 7.26 б), в перші п'ять хвилин після контакту ДМХСА з розчином велика частина сорбату (55–95%) сорбується. При цьому різниця в ступенях вилучення досліджуваних елементів на протязі 40 хвилин і 5 хвилин  $\Delta S (\%) = S_{(40 \text{ хв})} - S_{(5 \text{ хв})}$  не перевищує 25% і обернено залежить від лабільності їх аквакомплексів при утворенні гідросокомплексів ( $v$  – швидкість заміни молекул води в аквакомплексах за час  $\tau$ , хв) [31], виражена в логарифмічній формі (рис. 7.28). Таким чином, чим швидше утворення нейтральної гідрософорми досліджуваного елемента у водному розчині, тим менш помітна зміна ступеня відновлення ( $\Delta S$ ) при встановленні рівноваги в системі «ДМХСА–Р–водний розчин ЛГК».



**Рис. 7.28.** Зв'язок величини  $\Delta S$  (%) зі швидкістю обміну ( $v$ ) молекул води в аквакомплексах ЛГК.

Для з'ясування внеску в загальну кінетику сорбції в розглянутих гетерогенних системах кінетики гідролізу ЛГК в вихідних водних розчинах ми розглянули на прикладі Al(III), Ga(III), In(III) зміни рН<sub>0</sub> їх водних розчинів кожні 10 хвилин протягом 60 хвилин. Швидкість встановлення рівноважних значень рН<sub>p</sub> вивчалася для серії розчинів при фіксованій концентрації цих елементів  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л при рН<sub>0</sub> 5,00 і 6,00, де, згідно [17], спостерігається максимальний вміст нейтральної гідроксоформи M(OH)<sub>3</sub>.

Додатковим аргументом на користь того, що у швидкість сорбції ЛГК поверхнею ДМХСА, процес гідролізу сорбату вносить основний внесок, є результати вимірювання значень рН водних розчинів елементів підгрупи алюмінію фіксованої концентрації із часом (рис. 7.29). Як видно, незалежно від заданого значення рН<sub>0</sub> і фізико-хімічних властивостей елементів рівновага у водному розчині настає через 40 хвилин. При цьому найбільші зміни рН для Ga, Al і In відповідно рівні 0,23; 0,45; 0,65, що спостерігається при рН 5 для Ga і рН 6 для Al і In, для яких переважаючим процесом є  $M(OH)_2 + H_2O \leftrightarrow M(OH)_3 + H^+$ , тобто процес утворення нейтральної гідроксоформи, коли досягається її максимальний вміст в рівноважному розчині (75%; 90%; 45%, відповідно [17]).



**Рис. 7.29.** Зміна вихідних значень рН<sub>0</sub> 5,0 і 6,0 водних розчинів нітратів: 1 —▲— Al(III), 2 —■— Ga(III), 3 —●— In(III) від часу.

Збіг часу встановлення рівноваги у водному розчині при гідролізі елементів (рис. 7.29) із часом встановлення сорбційної рівноваги в гетерогенній системі (рис. 7.26 б) вказує, що на швидкість сорбції нейтральних гідроксоформ елементів на поверхні ДМХСА суттєвий вплив чинить процес утворення нейтральних гідроксоформ елементів, а хемосорбція молекул сорбату по силанольним групам поверхні кремнезему протікає досить швидко.

Отже, з метою скорочення часу сорбційного процесу у системі «ДМХСА–Р–водний розчин ЛГК» можна порекомендувати попередню пробопідготовку водневого розчину ЛГК (сорбату), а саме, витримати серію водних розчинів ЛГК при фіксованій температурі, заданій концентрації і рН протягом часу, необхідного для досягнення рівноваги процесу гідролізу.

Таким чином, швидкість сорбції ЛГК на поверхні аеросилу А-300 і ДМХСА лімітується процесами утворення сорбційно-активної нейтральної гідроксоформи катіона в результаті гідролізу сорбату. При цьому у випадку ДМХСА нейтральний САФ ЛГК, як правило, накопичується в об’ємі водного розчину за відповідними константами, а сам екстракційно-сорбційний процес переходу їх в тонкий шар імпрегнованого Р-гідрофілізатору і подальша закріплення на залишкових силанольних групах протікає досить швидко. Для А-300 процес встановлення рівноваги в порівнянні з ДМХСА дещо

пришвидшується, за рахунок додаткового гетерогенного гідролізу ЛГК на гідратованій кремнеземній матриці А-300.

### **7.8. Диметилхлорсиланаеросил, імпрегнований ацетоном або етанолом – поліфункціональний сорбент для розділення мікрокількостей Al(III), Ga(III), In(III)**

При переробці бокситових руд вилуговуванням Алюмінію(III) за способом Байєра [32] разом із ним в алюмінатний розчин переходять (більше 70%) і його елементи-аналоги – Галій(III) та Індій(III) у вигляді розчинних гідросокомплексів. У зв'язку з цим, на кожній стадії виробництва необхідний аналітичний контроль за вмістом зазначених елементів. Однак складний хімічний склад як вихідної сировини, так і проміжних технологічних (оборотних) вод породжують значні труднощі при розробці селективних, чутливих і доступних методик визначення мікроконцентрацій елементів-аналогів підгрупи алюмінію при їх сумісній присутності і наявності супутніх елементів. Одним з варіантів вирішення цієї проблеми є використання комбінованих методик, що включають попередню стадію відділення Al(III), Ga(III), In(III) від макро- і мікрокомпонентів з їх подальшим ультратонким концентруванням, розділенням і визначенням одним з прийнятних методів аналізу.

На сьогоднішній день для визначення мікрокількостей Al(III), Ga(III), In(III) при спільній присутності використовують екстракційні методи розділення, до недоліків яких можна віднести часові витрати, пов'язані з особливостями процесу екстракції і його екологічною небезпекою [33]. До числа перспективних можна віднести сорбційні методи у варіантах статичного і динамічного режимів, що характеризуються простотою і зручністю апаратурного оформлення поряд із високою ефективністю, екологічною привабливістю та простотою поєднання з різними інструментальними методами визначення. Традиційно в якості сорбентів для розділення і концентрування елементів підгрупи алюмінію використовують

органополімерні іонообмінні смоли та їх хелатоутворюючі аналоги, а також гідратовані оксиди деяких елементів, які мають ряд переваг щодо ефективності вилучення і економічної доцільності [16]. Найбільш широке поширення в аналітичній практиці розділення й концентрування Al(III), Ga(III), In(III) отримали іонообмінні смоли, а їх розділення ґрунтується не на селективному вилученні зазначених елементів з розчинів, а на поетапній їх десорбції відповідними елюентами.

Гідратовані оксиди металів, а також і кремнеземні сорбенти не поступаються за ефективністю вилучення іонів металів органополімерним сорбентам, при цьому характеризуються відносною простотою отримання і модифікування поверхні, а також доступністю [16]. Розділення в даному випадку, як правило, засноване на відмінностях кислотно-основних властивостей йонно-молекулярних форм елементів в залежності від кислотності середовища. У разі легкогідролізованих елементів-аналогів, таких як Al(III), Ga(III), In(III), оксигідратні сорбенти не є селективними внаслідок протікання додаткового "гетерогенного" гідролізу у приповерхневому гідратному шарі, який нівелює відмінності цих елементів в здатності до гідролізу. З метою усунення впливу приповерхневого шару води на процеси сорбції запропоновано використовувати алкіловані кремнеземи, одним із представників яких є диметилхлорсиланаеросил. Поверхня ДМХСА модифікована вуглеводневими фрагментами, які забезпечують її гідрофобність, а сорбційно-активними по відношенню до йонно-молекулярних форм металів залишаються залишкові частково гідратовані силанольні групи кремнеземної матриці ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ). Однак при використанні алкілованих кремнеземів для розділення і концентрування легкогідролізованих елементів з водних розчинів необхідна попередня гідрофілізація поверхні полярними органічними розчинниками (ПОР), що сприяє розподілу нанорозмірних частинок алкілованих кремнеземів в об'ємі водної фази.

Виходячи з викладеного вище, метою даних досліджень є одержання методом імпрегування поверхні ДМХСА полярними органічними розчинниками поліфункціонального сорбенту ДМХСА–

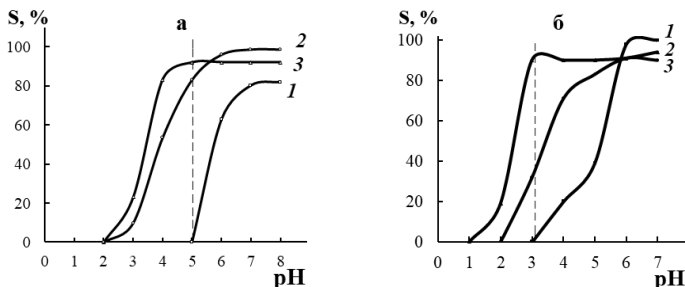
ПОР і використання його для сорбційного розділення й концентрування мікрокількостей елементів-аналогів підгрупи алюмінію (Al(III), Ga(III), In(III)) з водних розчинів складного хімічного складу.

Ідентифікацію поверхні ДМХСА після його гідрофілізації проведено за електронними спектрами дифузного відбиття в УФ-області (рис. 7.11) шляхом порівняльного аналізу зразків аеросилу А-300 (крива 1), що є вихідною матрицею його алкілованого аналога ДМХСА (крива 2), а також зразків ДМХСА, отриманих після обробки (імпрегнування) етанолом (крива 3) і ацетоном (крива 4).

Як видно з рис. 7.11 (крива 1), дуплет з максимумами при 210 і 240 нм і плечем при 260 нм відповідає  $\sigma \rightarrow n^*$  електронним переходам, які свідчать про наявність на поверхні аеросилу А-300 фізично та хімічно адсорбованої води. Зазначені смуги відсутні в спектрі ДМХСА (рис. 7.11 крива 2), що підтверджує його гідрофобність. Метильні групи поверхні ДМХСА містять тільки прості (С-Н) зв'язки, утворені  $\sigma$ -електронами, тому для них можливі лише переходи  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , а відповідні їм смуги лежать в області вакуумного ультрафіолету і нами не розглядалися. Максимуми смуг відбиття при  $\lambda = 375$  нм,  $\lambda = 390$  нм присутні в спектрах всіх зразків, співвіднесені з наявністю системи силанольних і силоксанових зв'язків кремнеземної матриці. Смуги, що спостерігаються на кривих 3 і 4 (рис. 7.11) відповідно при 350 і 280 нм свідчать про присутність закріплених молекул ацетону ( $\pi \rightarrow \pi^*$  перехід) і етанолу ( $n \rightarrow \sigma^*$  перехід) на поверхні ДМХСА і задовільно збігаються зі смугами поглинання використовуваних розчинників. При цьому як на кривій 1, так і на кривій 3 для зразка ДМХСА, обробленого 96% розчином етанолу, спостерігаються смуги при 210 і 240 нм. За інтенсивністю ці піки значно менші, ніж на кривій 1, і пов'язані, на наш погляд, з наявністю адсорбованих молекул води, які разом з етанолом закріплюються на поверхні ДМХСА. Таким чином, в результаті гідрофілізації ДМХСА отримані нові організовані системи «ДМХСА–ПОР», що складаються з молекулярних шарів імпрегнованого ПОР–гідрофілізатора, гідрофобно закріпленого за метильними групами, фрагментів прищепленого диметилхлорсилана і

залишкових частково гідратованих силанольних груп кремнеземної матриці.

З метою встановлення можливості використання організованої системи «ДМХСА–ПОР» для розділення Al(III), Ga(III), In(III) при їх сумісній присутності вивчено сорбцію кожного елемента окремо в залежності від кислотності розчину в діапазоні рН 1÷8 на поверхні ДМХСА–ПОР, де в якості ПОР використовували Ac або Et (рис. 7.30).



**Рис. 7.30.** Залежність ступеня сорбції Al (1), In (2), Ga (3) від рН середовища поверхнею ДМХСА–ПОР, де ПОР: **а** – етанол; **б** – ацетон. Умови сорбції:  $m = 0,1$  г;  $\tau = 40$  хв;  $T = 293$  К;  $C_0(\text{In}) = 4,35 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $C_0(\text{Ga}) = 7,14 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $C_0(\text{Al}) = 1,85 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Як видно з рис.7.30 (а), в разі ДМХСА–Et кількісне вилучення Ga(III) спостерігається при  $\text{pH}_{\text{opt.}} \geq 4$ , In(III) – при  $\text{pH}_{\text{opt.}} \geq 5$ , а для Al(III) максимальне значення ступеня сорбції (80%) досягається при  $\text{pH}_{\text{opt.}} \geq 7$ . Для ДМХСА–Ac кількісне вилучення Ga(III) досягається при  $\text{pH}_{\text{opt.}} \geq 3$ ; In(III) і Al(III) – при  $\text{pH}_{\text{opt.}} \geq 6$ . Варто відзначити, що заміна ПОР–гідрофілізатора призводить до незначного зсуву  $\text{pH}_{\text{opt.}}$  сорбції, що пов'язано, на нашу думку, з відмінностями донорно-акцепторних здібностей (DN) використовуваних розчинників по відношенню до сорбційно-активної молекулярної форми елементів у порівнянні з водою, для якої  $\text{DN} = 18$ . Так, для Ac ( $\text{DN} = 17$ ), сольватуюча здатність молекул якого по відношенню до нейтральних гідроксоформ Al(III), Ga(III), In(III) з урахуванням їх кислотно-основних

властивостей перевершує DN молекули води, призводить до зміщення  $pH_{\text{отт}}$  сорбції у кислу область: відповідно для Al(III), Ga(III), In(III)  $pH_{\text{отт}} \geq 6; 2,7; 4$  відповідно (рис. 7.30 б). Для Et (DN = 19,6) спостерігається зворотна залежність: сольватація нейтральних гідроксоформ молекулами Et протікає менш активно в порівнянні з їх гідратацією, в результаті чого  $pH_{\text{отт}}$  сорбції зміщено в лужну область: для Al(III), Ga(III), In(III)  $pH_{\text{отт}} \geq 7; 5; 6$  відповідно (рис. 7.30). Таким чином, ПОР, з одного боку, гідрофілізує ДМХСА, формує додатковий адсорбційно-екстракційний шар, який селективно поглинає з водного розчину при оптимальних значеннях pH тільки нейтральні гідроксоформи легкогідролізованих елементів; з іншого, бере активну участь в адсорбційно-екстракційних процесах подібно до того, як приповерхневий гідратний шар у разі кремнеземів бере участь в гідролітичному перетворенні сорбату в сорбційно-активну форму.

В цілому, аналіз результатів вивчення сорбції Al(III), Ga(III), In(III) в залежності від кислотності середовища показав, що кількісне вилучення досліджуваних елементів відповідає області утворення відповідних нейтральних гідроксоформ ( $pH_{Al(OH)_3} = 6,0; pH_{Ga(OH)_3} = 3,0; pH_{In(OH)_3} = 4,5$ ), тобто  $pH_{\text{отт}} \approx pH_{M(OH)_n}$ . Отже, можна стверджувати, що максимальне вилучення в даному випадку здійснюється за рахунок молекулярної сорбції нейтральних гідроксоформ розглянутих елементів. Таким чином, існує принципова можливість використання організованої системи «ДМХСА–ПОР» для розділення мікрокількостей елементів підгрупи алюмінію. При цьому згідно з раніше встановленим значенням pH можливі наступні варіанти розділення Al(III), Ga(III), In(III) з їх дво-, трьох- та багатокомпонентних сумішей:

- I. Розділення Al(III) і Ga(III) при pH 4 з використанням ДМХСА–Et або при pH 3 з ДМХСА–Ac;
- II. Розділення Al(III) і In(III) при pH 5 з використанням ДМХСА–Et;
- III. Відділення Al(III) від Ga(III) і In(III) з їх трьох-компонентних сумішей при pH 5, використовуючи ОС ДМХСА–Et;
- IV. Розділення Ga(III) і In(III) при pH  $2,7 \div 3$  (переважно 2,7) з використанням ДМХСА–Ac;
- V. Поетапне розділення Al(III), Ga(III) і In(III) з їх трьох-компонентних сумішей при варіюванні pH і природи ПОР-гідрофілізатора.

### 7.8.1. Розділення Al(III), Ga(III), In(III) з їх двокомпонентних сумішей (варіанти I, II, IV), а також відділення Al від Ga і In (варіант III).

На аналітичних вагах зважували 0,1 г попередньо отриманого сорбенту ДМХСА–ПОР (де ПОР для сумішей Al(III):Ga(III); Al(III):In(III); Al(III):(Ga(III), In(III))–Et, для суміші Ga(III):In(III)–Ac) і поміщали наважку в конічну колбу. У досліджуваних розчинах встановлювали певні значення рН середовища з використанням водних розчинів NaOH, NH<sub>4</sub>OH, CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (для сумішей Al(III):Ga(III) – рН 4; Ga(III):In(III) – рН 2,7; для сумішей Al(III):In(III); Al(III):(Ga(III), In(III)) – рН 5). Отримані розчини кількісно переносили в конічні колби з ДМХСА – ПОР і поміщали для сорбції в установку механічного струшування. Сорбцію проводили в статичному режимі  $\tau \sim 40$  хвилин. Концентрат відокремлювали від розчину фільтруванням або центрифугуванням. При цьому Ga(III) з сумішей Al(III):Ga(III); Ga(III):In(III) або In(III) з суміші Al(III):In(III) концентрується на поверхні ДМХСА–ПОР. Для контролю за повнотою розділення зазначених елементів використовували спектрофотометрію або атомно-абсорбційну спектрофотометрію. Результати сорбційного розділення досліджуваних елементів представлені в табл. 7.6.

З наведених в табл. 7.6 результатів відділення Al(III) від Ga(III) і In(III) та розділення Ga(III) і In(III) видно, що ступінь сорбції Ga(III) в сумішах I, III, IV становить 97÷100%, ступінь сорбції In(III) в сумішах II, III – 90–100 % і досягається в одну стадію.

Сорбційне розділення Al(III), Ga(III), In(III) в модельних трьохкомпонентних розчинах (суміш V) проводили з використанням ДМХСА–ПОР у дві стадії при варіюванні рН і природи ПОР. При цьому на першій стадії відокремлювали у вигляді нейтральних гідроксокомплексів Ga(III) ( $S = 95 \div 100\%$ ) від Al(III) і In(III) при рН 2,7 з використанням ДМХСА–Ac; на другому етапі для розділення Al(III) та In(III) ( $S = 90 \div 100\%$ ) в останньому розчині встановлювали рН 5 і кількісно переносили його в конічні колби з ДМХСА–Et.

Таблиця 7.6

**Результати сорбційного розділення елементів-аналогів підгрупи  
алюмінію з їх двокомпонентних сумішей з використанням  
ДМХСА–ПОР (n = 3; P = 0,95)**

Склад і тип системи та умови сорбції	Співвідношення елементів	Вихідна концентрація, C <sub>0</sub> , мкг/см <sup>3</sup>			Рівноважна концентрація, *C <sub>p</sub> , мкг/см <sup>3</sup>			Ступінь вилучення, R, %			*K <sub>d</sub>
		Al	Ga	In	Al	Ga	In	Al	Ga	In	
<b>I</b> ДМХСА-Et <b>pH 4</b> m = 0,1 г; τ ~ 40 хв	<b>Al:Ga</b> 1:1	5,0	5,0	–	4,87±0,40	0,020±0,001	–	3	99	–	9000
	1:10	0,5	5,0	–	0,50±0,04	0,001±0,0001	–	0	100	–	3000
	10:1	5,0	0,5	–	4,89±0,38	0,002±0,0001	–	2	99	–	9000
<b>II</b> ДМХСА-Et <b>pH 5</b> m = 0,1 г; τ ~ 40 хв	<b>Al:In</b> 1:1	5,0	–	5,0	4,90±0,43	–	0,50±0,04	2	–	90	5000
	1:10	0,5	–	5,0	0,00±0,00	–	0,61±0,05	0	–	88	7200
	10:1	5,0	–	0,5	4,90±0,44	–	0,10±0,009	2	–	80	2000
<b>III</b> ДМХСА-Et <b>pH 5</b> m = 0,1 г; τ ~ 40 хв	<b>Al:(Ga,In)</b> 1:1:1	5,0	5,0	5,0	4,80±0,41	0,050±0,004	0,12±0,009	3	99	97	–
	1: 1:10	0,5	0,5	5,0	0,50±0,03	0,010±0,001	0,00±0,00	0	98	100	–
	1:10:1	0,5	5,0	0,5	0,50±0,04	0,000±0,000	0,05±0,004	0	100	90	–
	10:1:1	5,0	0,5	0,5	4,90±0,36	0,030±0,002	0,00±0,00	2	94	100	–
<b>IV</b> ДМХСА–Ac <b>pH 2,7</b> m = 0,1 г; τ ~ 40 хв	<b>Ga:In</b> 1:1	–	5,0	5,0	–	0,15±0,01	4,89±0,43	–	97	2	1500
	1:10	–	5,0	0,5	–	0,05±0,004	0,47±0,04	–	99	6	1500
	10:1	–	0,5	5,0	–	0,01±0,001	4,89±0,38	–	100	2	2000

\*K<sub>d</sub> – коефіцієнт розділення, \*C<sub>p</sub> – знайдена методом атомно-абсорбційної спектроскопії.

Результати сорбційного розділення досліджуваних елементів представлені в табл. 7.7. При цьому Ga(III) та In(III) концентрували при оптимізованих для кожного елемента умовах в окремих порціях ДМХСА–ПОР, які відділяли фільтруванням або центрифугуванням, а Al(III) залишався в розчині.

При однакових початкових концентраціях елементів (5 мкг/см<sup>3</sup>) величини коефіцієнтів розділення складають K<sub>Ga/In</sub> ≈ 1450 і K<sub>In/Al</sub> ≈ 450. Зменшення концентрацій відокремлених катіонів (0,5 мкг/см<sup>3</sup>) при

збереженні їх співвідношення (по масі) призводить до збільшення значень коефіцієнтів розділення  $K_{Ga/In} \approx 13000$  та  $K_{In/Al} \approx 4500$ .

Таблиця 7.7

**Результати сорбційного розділення Al(III), Ga(III), In(III) при їх сумісній присутності з використанням ДМХСА–ПОР (n = 3; P = 0,95)**

Склад систем і умови сорбції	Вихідна концентрація, $C_0$ , мкг/см <sup>3</sup>			Рівноважна концентрація, $*C_p$ , мкг/см <sup>3</sup>			Ступінь вилучення, R, %			$*K_d \cdot 10^{-3}$
	Al	Ga	In	Al	Ga	In	Al	Ga	In	
										<b>Ga – In</b>
ДМХСА-Ас V = 50 мл m = 0,1 г рН 2,7 τ = 40 хв	5,0	5,0	5,0	4,87±0,45	0,15±0,00	4,89±0,49	3	97	2	1,45
	0,5	5,0	0,5	0,50±0,04	0,05±0,004	0,47±0,05	0	99	6	1,55
	0,5	0,5	5,0	0,50±0,005	0,01±0,002	4,89±0,36	0	98	2	2,23
	5,0	0,5	0,5	4,89±0,49	0,02±0,001	0,50±0,03	2	96	0	13,00
										<b>In – Al</b>
ДМХСА-Ет V = 50 мл m = 0,1 г рН 5 τ = 40 хв	5,0	-	5,0	4,90±0,37	-	0,50±0,03	2	-	90	0,45
	0,5	-	0,5	0,50±0,04	-	0,05±0,002	0	-	90	4,50
	0,5	-	5,0	0,48±0,03	-	0,05±0,001	4	-	99	2,36
	5,0	-	0,5	4,86±0,35	-	0,06±0,002	3	-	88	0,25

Вивчено вплив супутніх елементів на вилучення Ga(III) і In(III) за допомогою ДМХСА–ПОР з модельних розчинів, що відображають хімічний склад алюмінатних розчинів, оборотних вод глиноземного виробництва (спосіб Байера), де їх кількості порівняні і коливаються в межах  $0,04 \div 2$  мкг/см<sup>3</sup>. Встановлено, що їх сорбції не заважає 100 кратний надлишок Pb(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Sn(IV), Cu(II), Mn(II). Одночасна присутність в системі зазначених катіонів також істотно не впливає на ступінь вилучення Ga(III) та In(III). Присутність Bi(III), Ti(IV), Fe(III), гідроліз яких протікає в кислому середовищі, зменшує ступінь сорбції до  $\approx 70 \div 40\%$  в залежності від мольного співвідношення і природи компонентів модельних розчинів. Усунути такий вплив в разі Bi(III) та Ti(IV) можливо при введенні додаткової стадії їх сорбційного відділення з розчинів при рН 1, використовуючи

A-300 або ДМХСА–Et. Заважаючий вплив катіонів Fe(III) традиційно усувають, маскуючи його аскорбіною або винною кислотами.

Варто порівняти запропонований підхід до концентрування та розділення елементів підгрупи алюмінію із відомими аналогами [33–36]. В першу чергу, найбільш використовуваними є модифіковані о-гідроксиазосполуками іоніти, наприклад Amberlite XAD-4 [37]. Основними методами детектування аналітичного сигналу є твердофазна спектрофотометрія та атомно-абсорбційна спектрофотометрія з полум'яною або електротермічною атомізацією. До недоліків такого типу підходів відносять необхідність попереднього ковалентного закріплення модифікатора або адсорбційне модифікування поверхні адсорбенту, що є й більш складними та тривалими процесами, ніж імпрегнування поверхні ДМХСА полярним органічним розчинником. Окрім доступності та екологічної привабливості, до переваг системи «ДМХСА–ПОР» слід віднести можливість керування процесом ультратонкого розділення елементів підгрупи алюмінію.

Таким чином, використання організованої системи «ДМХСА–ПОР» для розділення й концентрування мікрокількостей елементів підгрупи алюмінію має ряд переваг: доступність матеріалів і простота статичного режиму сорбції; екологічна безпека та зменшення об'ємів органічних розчинників у порівнянні з екстракційними методами аналізу; можливість управління вибірковістю ультратонкого розділення елементів-аналогів при варіюванні природи ПОР. Показано, що ДМХСА–ПОР поводить себе як поліфункціональна гетерогенна система, поєднуючи одночасно властивості адсорбенту і екстрагента, і тому вилучення в даному випадку може здійснюватися як за участю шару ПОР, так і в результаті сорбції по силанольним групам кремнеземної матриці. При цьому розчинник-гідрофілізатор виконує як функцію по гідрофілізації поверхні, так і здійснює транспортну функцію – перенесення частинок сорбату до сорбційно-активних центрів  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ , що обумовлює селективність організованої системи «ДМХСА - ПОР» по відношенню до легкогідролізованих катіонів Al(III), Ga(III), In(III).

## 7.9. Сорбційно-спектроскопічне визначення слідових кількостей Ga(III) та In(III) при їх сумісній присутності

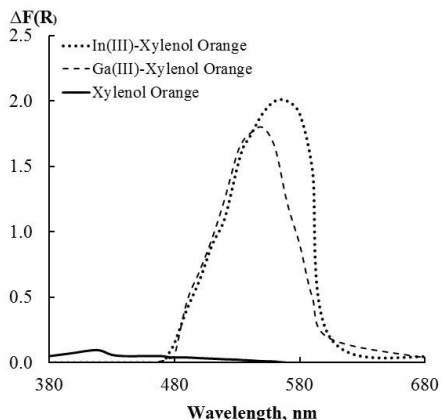
Галій та Індій є важливими елементами через широке використання їх сполук в різних галузях промисловості. Галій та його сполуки використовуються для створення компонентів електроніки, оптоелектронних матеріалів, легкоплавких сплавів, а також у медицині протиракових та пухлинних засобів [32, 38]. Індій високої чистоти та його сполуки використовуються для створення напівпровідникових матеріалів, рідкокристалічних дисплеїв та інфрачервоних фотодетекторів [32]. У той же час вміст галію та індію в земній корі низький, і ці елементи містяться в слідових кількостях в бокситах і деяких цинкових рудах [32]. Слід також зазначити, що ці елементи можуть негативно впливати на здоров'я людини та навколишнє середовище. Сполуки Ga(III) та In(III) викликають легеневу токсичність, а сполуки In(III) також індукують нефротоксичність та гепатотоксичність [38]. Таким чином, визначення цих елементів є важливим завданням з точки зору здоров'я та економіки.

Запропоновано різні методи визначення Галію(III) та Індію(III). Наприклад, відомі спектрофотометричні методи [39, 40], вольтамперометричні [41], полум'яна атомно-абсорбційна спектрометрія (FAAS) [42-44], атомно-абсорбційна спектрометрія з електротермічною атомізацією (GFAAS) [45, 46] та оптично-емісійна спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-OES) [47]. Незалежно від методу, який використовується для детектування аналітичного сигналу, визначенню слідових кількостей Галію(III) та Індію(III) передують їх попереднє концентрування. Для попереднього концентрування цих елементів пропонуються методи рідинно-рідинної екстракції [48, 49], міцелярної екстракції [42, 50] та іонний обмін [51]. Особливе місце серед методів попереднього концентрування займає твердофазна екстракція [44, 52, 53]. Найбільш цікавими адсорбентами є функціоналізовані діоксиди кремнію, оскільки вони дозволяють ефективно поєднувати твердофазну екстракцію, комплексоутворення з хромогенними реагентами, такими

як ксиленоловий оранжевий [54-56], 4-(2-піридилазо)-резорцин або 1-(2-піридилазо)-2-нафтол [57] та детектування методом спектроскопії дифузного відбиття.

У продовження наших попередніх досліджень [58-60], поточне дослідження спрямоване на розробку твердофазної екстракції для розділення та попереднього концентрування Галію(III) та Індію(III) у вигляді нейтральних мономерних гідроксоформ з використанням диметилхлорсиланового аеросилу, імпрегнованого ацетоном або етанолом перед їх визначенням методом спектроскопії дифузного відбиття з ксиленоловим оранжевим.

Для з'ясування природи взаємодії Ga(III) та In(III) з ксиленоловим оранжевим на поверхні ДМХСА було проведено порівняльний аналіз спектрів поглинання водних розчинів ксиленоловим оранжевим та його Ga(III) та In(III) комплекси зі спектрами дифузного відбиття ДМХСА, імпрегновані ксиленоловим оранжевим, та його комплекси з досліджуваними елементами (рис.7.31).



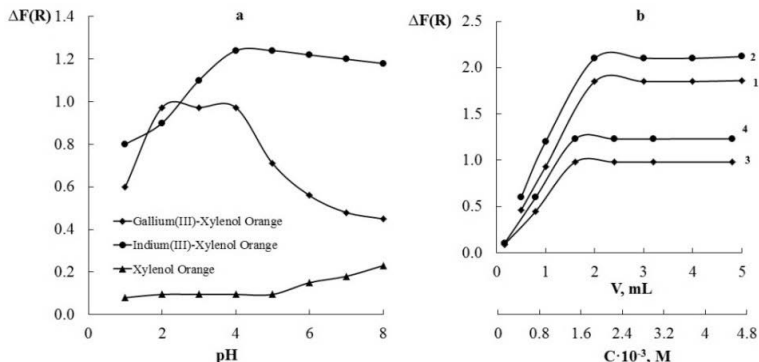
**Рис. 7. 31.** Спектри дифузного відбиття ксиленолового оранжевого та його комплексів з Ga(III) та In(III) на поверхні ДМХСА.

Як видно з рис. 7.31, максимум відбиття ксиленолового оранжевого на поверхні ДМХСА спостерігається при 430 нм. Слід зазначити, що ксиленоловий оранжевий практично не сорбується

ДМХСА, оскільки реагент, на відміну від його комплексів Ga(III) та In(III), не розчинний в ацетоні та етанолі, що утворює псевдомембрану на поверхні сорбент. Утворення ксиленолового оранжевого з комплексами Ga(III) та In(III) на поверхні кремнезему супроводжується батохромним зсувом основної смуги поглинання до 550 та 560 нм відповідно.

Для оптимізації умов взаємодії Ga(III) та In(III) з ксиленоловим оранжевим на поверхні ДМХСА досліджено залежність функції  $\Delta F(R)$  від рН розчину, об'єму та концентрації реагенту (рис. 7.32 а, б).

Рис. 7.32 (а) показує, що рН середовища в діапазоні рН 1÷8 практично не впливає на значення функції собратів Гуревича-Кубелка-Мунка ксиленолового оранжевого, а оптимальний інтервал кислотності для взаємодії з Ga(III) становить 2÷4, а для In(III) 4÷6. Отримані дані про комплексоутворення ксиленолового оранжевого з Ga(III) та In(III) у твердій фазі узгоджуються з даними про перебіг цих реакцій у розчинах.

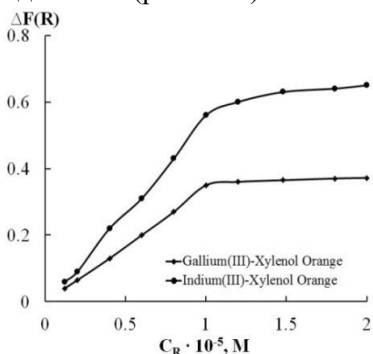


**Рис. 7.32.** Залежність функції Гуревича-Кубелки-Мунка від: **а** – кислотності для ксиленолового оранжевого ( $\lambda = 430$  нм) та його комплексів Ga(III) ( $\lambda = 560$  нм) та In(III) ( $\lambda = 550$  нм) від ДМХСА поверхня; **б** – об'єм 0,1 % розчину хромогенного реагенту (1, 2) та його концентрація (3, 4) відповідно для комплексів Ga(III) (1, 3) та In(III) (2, 4).

У роботі [61] узагальнено, що у водних розчинах при  $\text{pH} \approx 3$  для Ga(III) і при  $\text{pH} \approx 4$  для In(III) утворюються з ксиленоловим оранжевим червоні комплекси з молярним співвідношенням  $\text{M}:\text{R} = 1:1$  з

максимальним поглинання при  $\lambda = 550$  і  $560$  нм відповідно. Дослідження впливу об'єму та концентрації реагенту, застосованого до концентратів Ga(III) та In(III), показало, що для кількісного утворення комплексу необхідний дворазовий надлишок реагенту (рис. 7.32 б). Тому в подальшому концентрати обробляли 2,0 мл 0,1% розчину ксиленолового оранжевого з рН 2,7 і 4,0 відповідно для Ga(III) та In(III), оскільки в цих умовах максимальні значення функції Гуревича-Кубелка-Мунка відповідних комплексів на поверхні твердої фази (рис. 7.32 а, б).

Комплексоутворення відбувається миттєво і подальше збільшення часу контакту концентратів з реагентом помітно не змінює оптичних характеристик. Кольорові тверді зразки висувували на повітрі та записували спектри дифузного відбиття відносно ДМХСА, що пройшов весь хід аналізу. Склад комплексів встановлювали методом молярних відношень (рис. 7.33).



**Рис. 7.33.** Крива насичення ксиленолового оранжевого для концентратів на поверхні ДМХСА ( $C_m = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л).

З рис. 7.33 видно, що на поверхні ДМХСА з ксиленоловим оранжевим утворюються комплекси з Ga(III) та In(III) з молярним співвідношенням 1:1. Враховуючи стан хромогенного реагенту та іонів металу, можна припустити, що комплексоутворення в твердофазній системі, як і в розчині, здійснюється за рахунок заміщення іонів водню карбоксильних груп і координація з азотом до утворення двох циклів.

Значення молярної поглинальної здатності ( $\epsilon_\lambda$ ) комплексів ксиленолового оранжевого з Ga(III) та In(III), які відповідно дорівнюють 34900 та 36400 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> та їх константи стійкості ( $6,0 \cdot 10^8$  та  $1,0 \cdot 10^9$ ) були розраховані шляхом обробки кривої насичення (рис. 7.33) методом зсуву рівноваги. Слід зазначити, що на поверхні ДМХСА підвищується стійкість комплексів порівняно з водними розчинами ( $2,0 \cdot 10^8$  і  $1,7 \cdot 10^8$ ). Подібний ефект спостерігається для комплексів ксиленолового оранжевого з Ga(III) та In(III) у водно-органічних розчинах [54].

Залежність аналітичного сигналу від концентрації Ga(III) та In(III) досліджували в діапазоні концентрацій 0,01÷10 мкг/л. Максимум у спектрах дифузного відбиття вилучених комплексів не залежить від концентрації металів, а функція F(R) лінійно зростає зі збільшенням вихідної концентрації Ga(III) та In(III) у досліджуваних розчинах. Градувальні графіки  $\Delta F(R) = f(C_0)$  є лінійними в широкому діапазоні концентрацій і описуються рівняннями, наведеними в табл. 7.8.

Таблиця 7.8

**Аналітичні характеристики систем (n = 5; P = 0,95)**

Аналіт	Рівняння лінійної регресії	pH	$\lambda_{\max}$ , нм	Лінійність, мкг/л
Ga(III)	$y = 0,358x + 0,007$ $R^2 = 0,997$	2,7	550	0,020÷5,5
In(III)	$y = 0,395x + 0,017$ $R^2 = 0,996$	4,0	560	0,018÷5,2

Встановлено, що на визначення Ga(III) та In(III) не впливає 100-кратний надлишок Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Sn(IV), Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>. Усунути вплив Bi<sup>3+</sup> і Ti(IV), які так само, як Ga(III), In(III) адсорбуються ДМХСА–ПОР, можливо введенням додаткової стадії їх адсорбційного видалення з розчинів при pH 1,0. Заважаючи дію катіонів Fe<sup>3+</sup> усувають, маскуючи їх 1 см<sup>3</sup> 5% розчину NaF або 1 см<sup>3</sup> свіжоприготованого 1% розчину аскорбінової або винної кислот. Межі виявлення (LOD), визначені як 3sa/b, становили 6,0 і 5,4 мкг/л для Ga(III) та In(III), відповідно. Межі кількісного визначення (LOQ, 10sa/b) для Ga(III) та In(III) становили 20 мкг/л і 18 мкг/л відповідно. Точність запропонованого методу твердофазної екстракції та методу спектроскопічного визначення коефіцієнта дифузного відбиття перевіряли шляхом виконання 5 вимірювань

на двох рівнях концентрації (25 та 75,0 мкг/л) Ga(III) та In(III) протягом двох послідовних днів, що підсумовано в табл. 7.9.

Таблиця 7.9

**Внутрішньоденна та міжденна правильність і відтворюваність для запропонованої методики (n = 5; P = 0,95)**

Введено (мкг/л)	Внутрішньоденний експеримент					
	Знайдено (мкг/л)		RSD(%)		R(%)	
	Ga(III)	In(III)	Ga(III)	In(III)	Ga(III)	In(III)
25	24,2±0,7	25,4±0,8	2,3	2,5	96,8	101,6
75	76,1±2,5	76,5±2,6	2,6	2,7	101,5	102,0
Введено (мкг/л)	Міжденний експеримент					
	Знайдено (мкг/л)		RSD(%)		R(%)	
	Ga(III)	In(III)	Ga(III)	In(III)	Ga(III)	In(III)
25	25,4±0,9	25,8±1,1	2,8	3,4	101,6	103,2
75	76,7±3,3	76,3±3,5	3,5	3,7	102,3	101,7

Запропонований метод успішно застосовано для визначення Ga(III) та In(III) у бінарному модельному розчині та пробах води (табл. 7.10).

Таблиця 7.10

**Визначення слідових кількостей Ga(III) та In(III) після його попереднього концентрування на ДМХСА (n = 5; P = 0,95)**

Зразок		Введено, мкг/л	Знайдено, мкг/л	RSD, %	R, %	Знайдено*, мкг/л	RSD, %	R, %
Бінарні модельні рішення	Ga(III)	0,5	0,489±0,015	2,4	97,8	0,511±0,02	3,6	102,2
		5,0	4,906±0,073	1,2	98,1	4,956±0,23	3,7	99,1
	In(III)	0,5	0,483±0,019	3,1	96,6	0,498±0,02	3,5	99,6
		5,0	4,864±0,181	3,0	97,3	5,016±0,24	3,9	100,3
Проба воли**	Ga(III)	-	0,852±0,024	2,3	-	0,891±0,04	3,4	-
		0,5	1,353±0,045	2,7	100,2	1,375±0,06	3,7	96,8
	In(III)	-	0,231±0,009	3,3	-	0,254±0,01	3,6	-
		0,5	0,728±0,032	3,5	99,4	0,749±0,04	3,8	99,0

\* Визначено ICP-OES відповідно до ISO 11885:2007.

\*\* оборотна вода в процесі Байера, яка містить такі іони:  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$

Високі показники вилучення (96,6÷100,2 %) вказують на те, що запропонований метод є точним, надійним і може бути використаний для попереднього концентрування та визначення слідів Ga(III) та In(III) за допомогою спектроскопії дифузного відбиття. Подібність результатів, отриманих альтернативним методом, також свідчить про правильність запропонованої методики попереднього концентрування та кількісного визначення Ga(III) та In(III).

Порівняння запропонованого методу [62] з деякими аналітичними процедурами для визначення Ga(III) та In(III) [63-70], про які раніше повідомлялося в літературі, вказує на те, що запропонована методика порівнювана з іншими методами визначення Ga(III) та In(III) за чутливістю.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 7

1. Плетнев Р.Н., Ивакин А.А., Клешев Д.Г., Денисова Т.А., Бурмистров В.А. Гидратированные оксиды элементов IV и V групп – М.: Наука, 1986. – 160 с.
2. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов – Л.: Наука, 1991. – 248 с.
3. Чеботарев А.Н., Маркова В.Г., Нгуен Д.Д. // Укр. хим. журнал. – 1991. – Т. 57. – № 10. – С. 1073-1076.
4. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. – Х.: Фолио, 2000. – 288 с.
5. Зайцев В.М. Хімічно модифіковані кремнеземи: Навчальний посібник для студентів хімічних спеціальностей. – К.: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2005. – 171 с.
6. Айлер Р. Химия кремнезема: Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – Ч. 1 – 416 с.
7. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. – К: Наукова думка, 1973. – 200 с.
8. Legrand A.P. The Surface Properties of Silicas. – New York: Wiley, 1998. – 494 p.
9. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. – К.: Наукова думка, 1992. – 248 с.
10. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. – М.: Мир, 1966. – 188 с.
11. Чеботарев А.Н., Зеленая Е.А., Ковальчук Т.Н. // Ж. прикл. химии. – 1998. – № 4. – С. 579-584.
12. Шабанов Е.В. Исследование сорбции неорганических ионов на гидратированном диоксиде титана анатазного типа: дис. канд. хим. наук: 02.00.01. – Одесса, 1983. – 222 с.

13. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидроксидами. – М.: Атомиздат, 1975. – 198 с.
14. Печенюк С.И. // Успехи химии. – 1992. – Т. 61. – № 4. – С. 711-733.
15. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. – М.: Высш. школа, 1986. – 360 с.
16. Рахлицька О.М. Вплив гідролізу на концентрування та розділення Al(III), Ga(III), In(III) гідратованими та алкілованими кремнеземами : дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. – неорганічна хімія. Одеса, 2015. 240 с.
17. Назаренко В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
18. Kohlschütter H.W., Miedtank S., Dettrost H. // J. Anal. Chem. – 1963. – № 3. – P. 381-386.
19. Чеботарьов О.М., Рахлицька О.М., Паладенко Т.В. // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2002. – Т. 6. – № 7. – С. 30-36.
20. Шарыгин Л.М., Пережожева Т.Н. // Радиохимия. – 1978. – № 3. – С. 420-424.
21. Семенов М.И., Блохин А.А., Таушканов В.П. // Ж. прикл. химии. – 1986. – Т. 59. – № 5. – С. 974-978.
22. Новиков А.И., Шафферт А.А. // Радиохимия. – 1987. – № 3. – С. 356-360.
23. Giles C. H., Smith D., Huitson A. A. // J. Colloid. And Interface Sci. – V. 47. – № 3. – P. 755-765.
24. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: [учеб. для вузов]. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
25. Гельферих Ф. Иониты – М.: Изд-во ин. лит-ры, 1962. – 490 с.
26. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на оксигидратах: дис.....докт. хим. наук: 02.00.01 – Новосибирск, 1990. – 415 с.
27. Неймарк И.Е., Слиякова Б.И. // Укр. хим. журнал. – 1961. – Т. 27. – № 2. – С. 196-205.
28. Еременко Б.В., Сергиенко З.А. // Коллоид. журнал. – 1980. – Т. 42. – № 2. – С. 230-236.

29. Егоров Ю.В., Пушкарев В.В., Ткаченко Е.В. // Радиохимия. – 1962. – № 3. – С. 371-373.
30. Ткаченко Е.В., Пушкарев В.В., Егоров Ю.В. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. – 1962. – Т. 5. – № 1. – С. 172- 174.
31. Скопенко В.В. Координаційна хімія: Підручник / В.В. Скопенко, Л.І. Савранський. – К.: Либідь, 1997. – 334 с.
32. Aldridge S., Downs A.J. The group 13 metals aluminium, gallium, indium and thallium: chemical patterns and peculiarities. – Wiley, 2011. – 726 p.
33. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.
34. Дымов А.М. Аналитическая химия галлия. – М.: Наука, 1968. – 256 с.
35. Бусев А.И. Аналитическая химия индия. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 244 с.
36. Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия. – М.: Наука, 1971. – 267 с.
37. Divrikli U., Soylak M., Elci L. // Environ. Analysis. – 2003. – V. 36. – P. 839-852.
38. Repetto G., del Peso A. Gallium, Indium, and Thallium, in Patty's Toxicology. – New York: Wiley, 2001.
39. Singh V.K., Agnihotri N.K., Singh H.B., Sharma R.L. // Talanta. – 2001. – V. 55. – № 4. – P. 799-806.
40. Filik H., Dogutan M., Tütem E., Apak R. // Anal. Sci. – 2002. – V. 18. – № 8. – P. 955-957.
41. Zhang J., Shan Y., Ma J., Xie L., Du X. // Sens. Lett. – 2009. – V. 7. – P. 605.
42. Mortada W.I., Kenawy I.M., Hassanien M.M. // Anal. Methods. – 2015. – V. 7. – № 5. – P. 2114-2120.
43. Saberyan K., Zolfonoun E., Shamsipur M., Salavati-Niasari M. // Sep. Sci. Technol. – 2009. – V. 44. – P. 1851-1868.
44. Hassanien M.M., Kenawy I.M., Mostafa M.R., El-Dellay H. // Microchim. Acta. – 2011. – V. 172. – № 1. – P. 137-145.

45. Wu C.-C., Liu H.-M. // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – V. 163. – P. 1239-1245.
46. Langødegård M., Wibetoe G. // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2002. – V. 373. – P. 820-826.
47. Liu H.-M., Jiang J.-K., Lin Y.-H. // *Anal. Lett.* – 2012. – V. 45. – P.2096-2107.
48. Iyer J.N., Dhadke P.M. // *Sep. Sci. Technol.* – 2001. – V. 36. – № 12. – P. 2773-2784.
49. Fan S., Jia Q., Song N., Su R., Liao W. // *Sep. Purif. Technol.* – 2010. – V. 75. – № 1. – P. 76-80.
50. Ojeda C.B., Rojas F.S. // *Microchim Acta.* – 2012. – V. 177. – № 1-2. – P. 1-21.
51. Rao C.R.M. // *Anal. Chim. Acta.* – 1995. – V. 318. – P. 113-116.
52. Hassanien M.M., Mortada W.I., Kenawy I.M., El-Daly H. // *Applied Spectroscopy.* – 2017. – V. 71. – № 2. – P. 288-299.
53. Tuzen M., Soylak M. // *J. Hazard. Mater.* – 2006. – V. 129. – № 1-3. – P. 179-185.
54. Mahamuni S.V., Wadgaonkar P.P., Anuse M.A. // *J. Serb. Chem.* – 2010. – V. 75. – № 8. – P. 1099-1113.
55. Reddy K.P.P.R.M., Reddy V.K., Reddy P.R. // *Anal. Lett.* – 2007. – V. 40. – № 12. – P. 2374-2383.
56. Zhu Y., Jin F., Yang S., Li J., Hu D., Liao L. // *Exp. Ther. Med.* – 2013. – V. 5. – P. 1001-1004.
57. Krawczyk-Coda M. // *New J. Chem.* – 2018. – V. 42. – P. 15444-15452.
58. Chebotarev A.N., Duboviy V.P., Snigur D.V. // *Mosc. Univ. Chem. Bull.* – 2018. – V. 73. – № 3. – P. 116-119.
59. Бевзюк К.В. Стан у розчинах, сорбційне вилучення та вольтамперометричне визначення синтетичних харчових барвників : дис. ... канд. хім. наук: 02.00.02. – аналітична хімія. Ужгород, 2019. 178 с.
60. Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М. // *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол.* – 2002. – Т. 45. – С.108-111.
61. Saberyan K., Zolfonoun E., Shamsipur M., Salavati-Niasari M. // *Acta Chim. Slov.* – 2010. – V. 57. – P. 222-229.

62. Chebotarev A., Rachlitskaya E., Guzenko E., Bevziuk K., Snigur D. // *Bulgarian Chemical Communications*. – 2021. – V. 53, – № 3. – P. 269-274.
63. Masi N., Olsina R.A. // *J. Trace Microprobe Tech.* – 1999. – V. 17. – P. 315-325.
64. Anthemidis N., Zachariadis G.A., Stratis J.A. // *Talanta*. – 2003. – V. 60. – P. 929-936.
65. Bermejo-Barrera P., Martinez-Alfonso N., Bermejo-Barrera A., Fresenius // *J. Anal. Chem.* – 2001. – V. 369. – № 1. – P. 191-194.
66. Saberyan K., Zolfonoun E., Shamsipur M., Salavati-Niasari M. // *Acta Chim. Slov.* – 2010. – V. 57. – P. 222-229.
67. Amin S., Moalla S.M.N. // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – № 3. – P. 1938-1944.
68. Taher M.A. // *Talanta*. – 2000. – V. 52. – № 2. – P. 181-188.
69. Dubey R.K., Puri S., Gupta M.K., Puri B.K. // *Anal. Lett.* – 1998. – V. 31. – P. 841-857.
70. Hassanien M.M., Kenawy I.M., El-Menshawy A.M., El-Asmy A.A. // *Anal. Sci.* – 2007. – V. 27. – P. 1403-1408.

## РОЗДІЛ 8

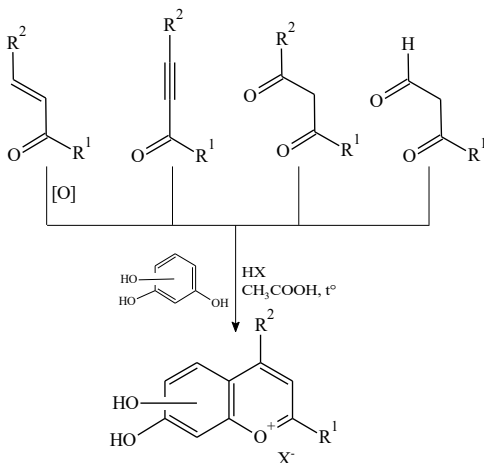
### ПОХІДНІ 6,7-ДИГІДРОКСИБЕНЗОПІРИЛІО В СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОСКОПІЧНИХ МЕТОДАХ АНАЛІЗУ

#### 8.1. Похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію: синтез, властивості та аналітичне застосування

В аналітичній практиці важливе місце займають різноманітні органічні реагенти [1]. Багатогранність властивостей ОАР надає ряд загальновідомих переваг, а області їх використання не обмежуються лише виявленням та кількісним визначенням, оскільки вони застосовуються також для розділення та концентрування, розчинення, осадження, маскування тощо.

Серед чисельної кількості ОР: триоксифлуорони, реагенти групи арсеназо, комплекси, о-гідроксиазосполуки тощо, уваги заслуговують солі 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію, які скорочено називають о-діоксихроменами (**о-ДОХ**). Використання похідних о-ДОХ в аналітичній практиці почалося в кінці 50-х – на початку 60-х років минулого століття. Перші згадки про синтез о-ДОХ були в роботах Вавзонак С. [1, 2] і Бусєва О.І. [3], а використовувати їх в аналітичній практиці вперше запропоновано одеськими вченими Полуектовим Н.С. і Кононенко Л.І. для фотометричного визначення германію, цирконію і гафнію [4,5]. Пізніше о-ДОХ застосовували для екстракційно-фотометричного визначення молібдену та деяких інших елементів [6]. Зокрема є повідомлення про результати вивчення взаємодії 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію (**ДФДОХ**) з рядом рідкісноземельних елементів [7]. Також були синтезовані та вивчені як фотометричні реагенти інші 2,4-заміщені о-ДОХ [8].

Синтезувати о-ДОХ можна декількома шляхами, зазвичай користуються реакцією поліфенолів з відповідними 1,3-біфункціональними карбонільними сполуками (рис. 8.1) в оцтовокислому середовищі [8, 9-13].



**Рис. 8.1.** Загальна схема синтезів о-ДОХ з різних прекурсорів, де  $R^1$ ,  $R^2 = \text{Alk, Ar, Het, H}$  та інші,  $\text{HX}$  – сильна кислота ( $\text{HCl}_{\text{газ}}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HClO}_4$  чи інші).

Якщо в якості поліфенолу брати флороглюцин, в результаті одержують 5,7-дигідроксибензопіриліві похідні, в яких гідроксогрупи знаходяться в мета-положенні, а при використанні гідроксигідрохінону та пірогалолу утворюються відповідно 6,7- та 7,8-дигідроксибензопіриліві сполуки.

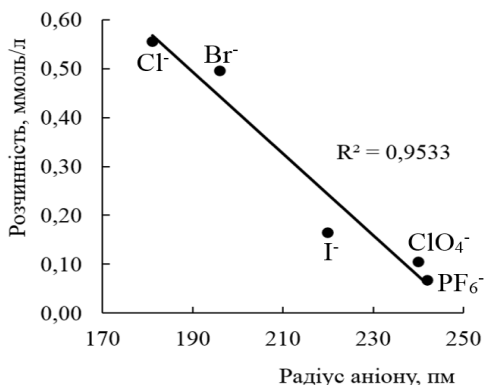
Синтезовані фторопохідні 6,7-дигідроксихроменолу, а саме, хлориди 2-метил-, 2-теноїл-, 2-трифторметил-, 2-феніл-4-трифторметил-6,7-дигідроксибензопірилію [9], а також галогенопохідні 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію (МФДОХ) з атомами хлору і бром у положенні 4 фенільного кільця [10].

### ***Фізичні властивості та хіміко-аналітичні характеристики о-ДОХ***

Солі о-диоксіхроменолів – це кристалічні речовини, які мають жовтий, червоний, рідше фіолетовий чи темно-коричневий колір. Хлориди 2,4-диметильних похідних легко розчинні у воді, солі

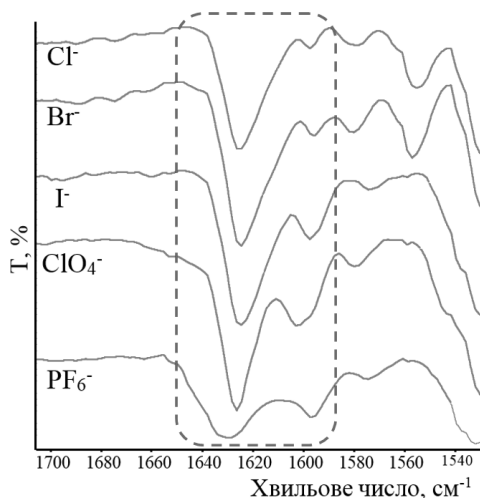
дифенільних похідних погано розчиняються в воді, краще розчиняються в етанолі, ацетонітрилі, дуже добре розчинні в диметилсульфоксиді та диметилформаміді, такі розчини мають яскраве забарвлення. Більшість солей о-ДОХ не розчинні в неполярних розчинниках (гексан, бензол, етери).

В роботі [11] досліджено вплив природи аніону на розчинність, сольватохромію та спектральні характеристики солей МФДОХ. Для солей з аніонами:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  визначена розчинність в воді, метанолі, етанолі та ацетонітрилі. Знайдені кореляції, що встановлюють зв'язок між термохімічними радіусами аніонів і розчинністю в полярних протонних розчинниках (наприклад, в воді, рис. 8.2), а також між термохімічними радіусами аніонів та співвідношенням інтенсивності характеристичних смуг поглинання в ІЧ-діапазоні (рис. 8.3).



**Рис. 8.2.** Залежність розчинності солей МФДОХ в воді від радіусу аніону

Як видно з рис. 8.2 зі збільшенням термохімічного радіусу аніону розчинність солей МФДОХ зменшується лінійно в воді  $R^2 = 0,95$ , подібна тенденція спостерігається також для метанолу ( $R^2 = 0,94$ ) і етанолу ( $R^2 = 0,85$ ).



**Рис. 8.3.** Зміна інтенсивності смуг в ІЧ-спектрах солей МФДОХ

Цікаво відзначити вплив аніонів на інтенсивність С–О та С–С смуг бензопірилієвого циклу в ІЧ спектрі: при переході від Cl<sup>-</sup> до PF<sub>6</sub><sup>-</sup> із збільшенням радіуса аніону інтенсивність смуги при 1623–1630 см<sup>-1</sup> зменшується відносно смуги при 1596–1602 см<sup>-1</sup> (рис. 8.3). Цей ефект може бути пов'язаний зі зміною локалізації заряду в пірилієвому циклі, а отже, зі зміною полярності катіону бензопірилію, що в свою чергу впливає на розчинність відповідних солей.

Для хлориду МФДОХ у розчинах спиртів в електронних спектрах світлопоглинання спостерігається батохромний зсув у порівнянні з водним розчином на 10–13 нм, але для ізопропанольних розчинів – гіпсхромний на 16 нм. Молярний коефіцієнт світлопоглинання більше в полярних протонних розчинниках (вода і спирти) ніж в апротонних розчинниках. Природа аніону практично не впливає на положення максимуму поглинання. Серед аніонів найбільше значення молярного коефіцієнту поглинання мають розчини гексафторфосфату МФДОХ, що, можливо, пов'язано зі слабокоординуючими властивостями даного аніону і дозволяє більш ефективно сольватувати катіон МФДОХ [11].

У спектрах поглинання о-ДОХ в діапазонах від 4 М НСІ до рН 13 знайдено по чотири смуги [12, 13], для 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксибензопірилію (**КДХ**) – п'ять смуг [14].

Спектрофотометричні характеристики ( $\lambda_{max}$  і  $\varepsilon$ ) різних форм похідних о-діоксихроменолів використовують для їх ідентифікації та визначення ступеня чистоти. В табл. 8.1 наведені спектрофотометричні характеристики деяких похідних ДОХ. Встановлено, що на відміну від інших о-ДОХ, КДХ утворює ще одну аніонну форму – двозарядний аніон, що пов'язано з депротонізацією карбоксильної групи, яка є аналітико-активною та центром можливої взаємодії реагенту з поверхнево-активними речовинами.

Таблиця 8.1

### Спектрофотометричні характеристики хлоридів ДОХ

Реагент	рН	$\lambda_{max}$ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$ (рН)
КДХ	4М-1М НСІ	460	1,24 (0,7)
	1,0-3,0	440	1,36 (1,1)
	4,5-7,9	475	1,18 (4,1)
	8,0-13,0	490	0,94 (11,2)
СДХ	4М -1М НСІ	440	1,63 (0,5)
	0,5-3,0	426	1,90 (1,2)
	4,5-9,5	462	1,70 (4,7)
	10,0-12,5	480	1,25 (11,5)
ТОХ	3М - 1 М НСІ	466	1,34 (0,5)
	5,0-6,0	434	1,48 (1,2)
	4,0-8,0	484	1,24 (4,5)
	8,5-13,0	500	1,02 (11,3)

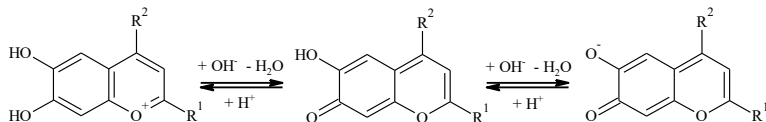
КДХ – 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксибензопірилію хлорид;

СДХ – 6,7-дигідрокси-4-метил-2-(3'-сульфофеніл)бензопірилію хлорид;

ТОХ – 6,7-дигідрокси-4-метил-2-(3'-гідроксифеніл)бензопірилію хлорид

В водних і водно-етанольних розчинах, в залежності від рН змінюється забарвлення о-ДОХ [1-3, 12], а отже о-ДОХ можуть відігравати роль кислотно-основних індикаторів, що мають три різнозабарвлені форми залежно від рН розчину. Така поведінка цих реагентів пояснюється низкою кислотно-основних перетворень о-ДОХ

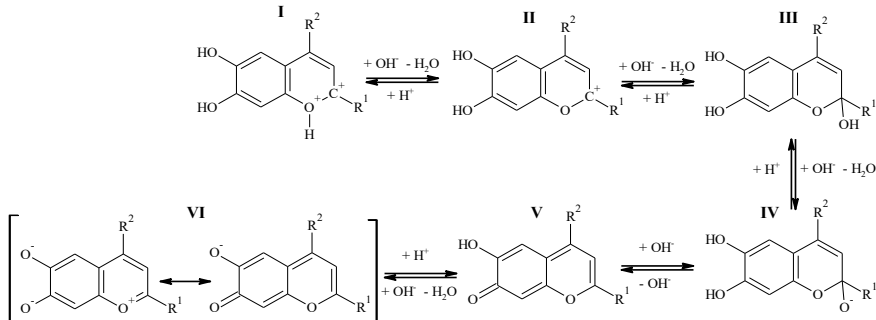
в розчинах. Раніше, при вивченні спектрів поглинання 2,4-дифенільних і 2,4-диметильних [15-18] і деяких інших 2,4-заміщених [12, 19-22] 6,7- і 7,8-діоксихроменолів було виявлено, що ці сполуки існують у вигляді трьох забарвлених форм:



При рН 2 сполуки знаходяться у вигляді бензопірилієвих катіонів, зі збільшенням рН від 2 до 5 відбувається утворення псевдооснови у результаті гідратації і наступної іонізації сполук. Псевдооснова (бензопіранол) є енергетично нестійкою формою, яка легко перетворюється в ангідроснову з відщепленням молекули води. В області рН 6-10 відбувається іонізація ангідроснови з утворенням аніона ангідроснови.

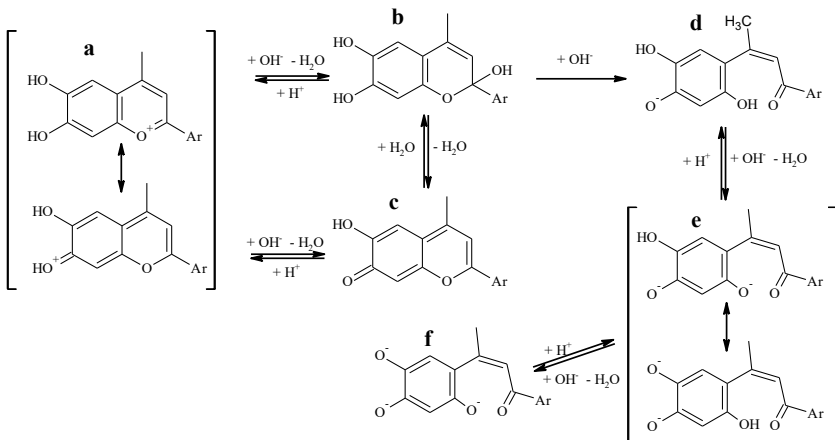
В роботах [14, 18, 22] з використанням кольорометричного методу вивчені кислотно-основні рівноваги в розчинах ряду похідних хлориду 6,7-дигідроксibenzopyryliia і визначені відповідні константи іонізації їх функціональних груп. Запропоновано ймовірні схеми рівноваги і діаграми розподілу йонно-молекулярних форм реагентів в залежності від рН середовища. Показано, що за цим методом можна визначати константи протонування і гідроксилування барвників.

Запропоновано [9,23] уточнену схему кислотно-основних рівноваг у розчинах о-ДОХ:



I – двозарядний катіон барвника, II – катіон барвника, III – псевдооснова, IV – аніон псевдооснови, V – ангідроснова, VI – аніон ангідроснови

Найбільш детальному вивченню стану о-ДОХ у розчинах, на прикладі МФДОХ, 4'-СІМФДОХ, 4'-ВгМФДОХ, присвячено роботу [10]. Кислотно-основні властивості цих барвників у розчинах були вивчені за допомогою методів спектрофотометрії та кольорометрії, а також із залученням DFT-розрахунків. На основі розрахунків йонно-молекулярної рівноваги в розчинах досліджуваних о-ДОХ запропоновано розширену схему кислотно-основних рівноваг:



**a** – катіон барвника; **b** – псевдооснова; **c** – ангідрооснова; **d** – аніон халкону; **e** – двозарядний аніон халкону; **f** – тризарядний аніон халкону.

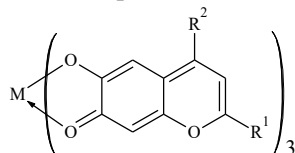
### *Спектрофотометричні характеристики комплексів о-ДОХ з катіонами багатозарядних металів*

Опубліковано ряд статей, в яких повідомлялося про вивчення спектрофотометричних характеристик і констант іонізації [13, 14], електронної структури і властивостей [24], вивчення інфрачервоних спектрів деяких о-ДОХ та їх комплексів з іонами металів [25].

Були проведені дослідження взаємодії іонів металів III-VI груп Періодичної системи Д. І. Менделєєва з представниками о-ДОХ. Так, автори [26] повідомляли про розробку методики екстракційно-фотометричного визначення індію за допомогою 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію (6,7-ДФДОХ). Розроблено методики визначення галію і титану в лікувальних грязях [27, 28], вивчено взаємодію 6,7-

дигідрокси-2-феніл-4-карбоксібенозопірилію з іонами металів, які легко гідролізуються, в присутності поверхнево-активних речовин [29].

При вивченні комплексоутворення о-діоксихроменолів з тривалентними іонами (індієм, галієм, талієм) показано [30-32], що у кислому середовищі в межах рН 3 координуючими катіонами служать  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^{3+}$ . Катіон металу заміщує в молекулі ліганду протон. Методом електроміграції встановлено, що комплекси в цьому випадку є електронейтральними, а лігандом служить аніон ангідрооснови. На основі таких даних запропоновано наступну будову комплексної сполуки, яка утворюється, для трьохвалентних іонів з о-ДОХ:



Дослідженням комплексів індію [26] і галію [34], що екстрагуються, встановлено, що вони мають таку ж будову, як і комплекси з тими ж реагентами, які утворюються в водному розчині. Будова комплексів підтверджена методом ІЧ-спектроскопії.

Екстракти комплексів галію з ДФДОХ підкорюються закону Бера в інтервалі  $0,07 \div 0,7$  мкг/мл при концентрації ДОХ  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, а значення  $\epsilon$ , за методом Комаря, становить  $6,0 \cdot 10^4$  (при оптимальному рН 2,5 та  $\lambda_{max} = 545$  нм).

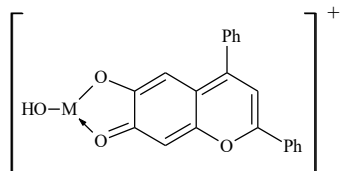
З застосуванням ДФДОХ розроблено екстракційно-фотометричний метод визначення індію та галію в сплавах і рудах. Чутливість метода складає  $5 \cdot 10^{-4} \%$  і  $2,5 \cdot 10^{-4} \%$  відповідно, з наважкою аналізованої проби від 0,1 до 2,0 г.

Похідні о-ДОХ є одними з найкращих реагентів для спектрофотометричного визначення Ge. Германій з о-ДОХ утворює по два комплекси з співвідношенням  $\text{M:L} = 1:3$  при рН 3 і  $1:2$  при рН 5. В.А. Назаренко із співробітниками показали [34], що координуючим іоном в першому випадку виступає катіон  $\text{Ge}^{4+}$ , а в другому –  $\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}$ , які заміщують в молекулі ліганду по одному протону. В

комплексах  $\text{GeL}_3^+$ , координуючий аніон має будову ортодифенолу, в комплексах  $\text{GeL}_2$  – ортооксихінону. При екстракції комплексу хлороформом, відбувається таутомерне перетворення ліганду з ортофенольної в ортооксихінонну форму, але не змінюється співвідношення  $\text{Ge:L}$ .

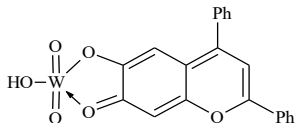
У випадку цирконію та гафнію зі всіма досліджуваними реагентами (6,7- та 7,8-ДМДОХ, 6,7- та 7,8-ДФДОХ) утворюються сполуки, в яких на один атом металу приходить дві молекули о-ДОХ. Молекули комплексної сполуки, які утворюються, є електронейтральними. Константи утворення забарвлених комплексів цирконію та гафнію відповідно дорівнюють  $5,59 \cdot 10^{10}$  та  $1,70 \cdot 10^{10}$  [5].

Вивчено будову сполук РЗЕ з 6,7-ДФДОХ. Співвідношення компонентів у комплексі – 1:1. Встановлено, що в реакцію вступають іони  $\text{MOH}^{2+}$  з витісненням одного протону з молекули ліганду і утворенням комплексу складу:



Катіонний характер комплексів, які утворюються, підтверджується сорбцією забарвлених сполук РЗЕ (La, Lu, Y) на катіоніті КУ-2 у Na-формі [7].

Результати по вивченню хелатів вольфраму, показали [35], що координуючим іоном вольфраму при взаємодії з о-ДОХ є однозарядний катіон  $\text{WO}_2\text{OH}^+$ . Будову комплексу вольфраму з 6,7-ДФДОХ можна представити формулою:

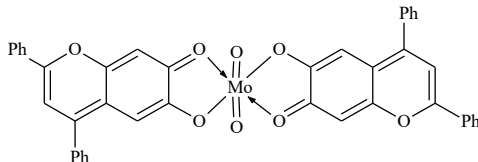


Авторами [36] вивчена взаємодія іонів  $\text{Ti(IV)}$  з хлоридом 6,7-діокси-2-метил-4-трифторметилбензопірилієм (**ТФДОХ**). Встановлено, що при рН 2,5 склад комплексів  $\text{Ti(IV):ТФДОХ} = 1:2$ , сольватні числа

за етанолом 4 і за хлороформом 6. Розраховано константи стійкості  $(1 \div 2,8) \cdot 10^7$  та молярні коефіцієнти поглинання світла екстрактів  $\epsilon = 4,7 \cdot 10^4$ , знайдені межі виконання закону Бера та розроблено методику екстракційно-фотометричного визначення титану в стандартних розчинах тетрахлориду титану в інтервалі  $0,45 \div 0,1$  мкг/мл з відносною похибкою  $0,9 \div 2,0\%$ .

Г.Ф. Танцюрою зі співробітниками було запропоновано методику визначення галію та титану в мулових грязях [27] та титану в лікувальних грязях [28]. Групою Г.Ф. Танцюри описано [21] синтез ряду похідних ДОХ, які містять сильні кислотні групи  $-\text{COOH}$  (КДХ),  $-\text{SO}_3\text{H}$  (СДХ),  $-\text{OH}$  (ТОХ) та вивчено їх взаємодію з Молибденом(VI). У роботі [29] вивчено вплив КПАР на комплексоутворення КДХ з Мо(VI). Комплекси з КДХ було вивчено в присутності та за відсутності цетилпіридиній броміду (ЦП). Комплекс Мо(VI):КДХ утворюється при рН 3,5;  $\lambda_{\text{max}} = 510$  нм і співвідношенні компонентів 1:2. Молярний коефіцієнт поглинання складає  $4,02 \cdot 10^4$ . В присутності ЦП комплекс утворюється при рН 1  $\div$  2,5;  $\lambda_{\text{max}} = 525$  нм і  $\epsilon = 7,01 \cdot 10^4$ . Співвідношення компонентів 1:2:2.

Значна увага була прикута до використання різних органічних реагентів для визначення іонів Мо(VI). При вивченні комплексоутворення 2,4-диметильних і 2,4-дифенільних о-ДОХ з молибденом показано, що в кислому середовищі реагенти утворюють стійку сполуку з катіоном молибдену  $\text{Mo:L} = 1:2$ . Структуру комплексу молибдену з 6,7-ДФДОХ представлено наступною формулою:



Так, співробітниками кафедри вивчені [37] особливості комплексоутворення Мо(VI) і W(VI) з рядом алкіл-, феніл-, 4-карбоксі- і трифторметил-похідних хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію. Встановлені хіміко-аналітичні характеристики та склад отриманих комплексів (1:2). За сукупністю

спектрофотометричних даних наведено ймовірний механізм комплексоутворення. З'ясовано, що у випадку 6,7-дигідрокси-2-трифторметил-4-тієнілбензопірилію утворення комплексів протікає ступінчато, а найбільш стійким виявляється комплекс із стехіометрією 2:2.

Досліджено умови взаємодії ДФДОХ з іонами  $\text{Bi(III)}$  та їхнього спектрофотометричного визначення в фармацевтичних препаратах [38]. Вивчено особливості утворення комплексів Бісмуту(III) з хлоридом 6,7-ДФДОХ і встановлено, що в досліджуваній хімічній системі утворюється два комплекси різної стехіометрії. При рН 1,9 реалізується комплекс складу 1:2 ( $\lambda = 510 \text{ нм}$ ,  $\epsilon = 2,8 \cdot 10^4$ ), а при рН 4,6 комплекс складу 1:1 ( $\lambda = 550 \text{ нм}$ ,  $\epsilon = 3,1 \cdot 10^4$ ). На основі результатів спектрофотометричних досліджень запропоновано механізм утворення комплексів в розчинах. У кислому середовищі (рН 1,9) координуючим іоном є  $\text{Bi(OH)}^{2+}$ , а координуваним лігандом – ортодифенольна форма реагенту. При рН 4,6 координуючим іоном є  $\text{Bi(OH)}_2^+$ , а реагент вступає в реакцію в формі ангідрооснови. Як аналітична форма рекомендований комплекс складу 1:2, для якого закон Бера виконується в діапазоні концентрацій бісмуту  $0,30 \div 6,30 \text{ мкг/мл}$ . Нижня межа виявлення становить  $0,03 \text{ мкг/мл}$ , а межа кількісного визначення –  $0,32 \text{ мкг/мл}$ . Розроблено проста, експресна і чутлива методика визначення бісмуту в фармацевтичних препаратах з відносною похибкою не більше 2%.

Вивчені оптимальні умови взаємодії іонів  $\text{Ga(III)}$  та  $\text{In(III)}$  з хлоридом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію: встановлено оптимальне значення рН 6, вміст етанолу 20 об.%, порядок зливання компонентів та час утворення (10 хв) комплексів. Встановлено склад комплексів в водно-етанольних розчинах з співвідношенням  $\text{M:ДФДОХ} = 1:3$ . Розраховані значення молярного коефіцієнту поглинання методом Комаря, запропоновано рівняння реакції і ймовірна формула комплексу. Встановлені інтервали підпорядкування закону Бера. Розраховані показники чутливості вивчених аналітичних форм: мінімальні концентрації для Ga –  $0,02 \text{ мкг/мл}$ , In –  $0,08 \text{ мкг/мл}$  [39].

Досліджені умови утворення та екстракції комплексу  $\text{Cu(II)}$  з хлоридом МФДОХ [40]. Комплекс має склад 1:2 ( $\lambda = 540$  нм,  $\epsilon = 3,0 \cdot 10^4$ ) при оптимальному значенні рН 4,5. Ізоаміловий спирт є найефективнішим екстрагентом, а екстракційна рівновага досягається за одну хвилину, тоді як оптимальне співвідношення органічної та водної фаз становить 1:5. Екстракційно-спектрофотометрична методика визначення  $\text{Cu(II)}$  з допомогою МФДОХ проста і відрізняється високою чутливістю – межа виявлення складає 0,007 мкг/мл, а межа кількісного визначення – 0,023 мкг/мл. Калібрувальний графік є лінійним ( $R^2 = 0,99$ ) в діапазоні  $0,02 \div 0,96$  мкг/мл. Запропонована методика була апробована для аналізу зразків води [40].

Результати дослідження комплексоутворення високовалентних металів з о-діоксихроменоломи дозволили розробити низку комбінованих спектрофотометричних методик визначення металів з використанням рідинно-рідинної екстракції [41, 42] та мікроекстракції [43], міцелярної екстракції з термічно- або реагентно-ініційованим утворенням міцелярної фази тритону X-100 [43-46]. Також було застосовано міцелярно-екстракційне вилучення комплексів з подальшим атомно-абсорбційним детектуванням [46]. Наведені методи дозволяють суттєво знизити межі виявлення та визначення, підвищити селективність, залишаючись при цьому простими у виконанні, експресними та екологічно привабливими.

В цілому, простота синтезу, а також чистота продукту похідних о-ДОХ, дає змогу модифікації, введенням різноманітних замісників та функціональних груп, як в фенольну, так і в дикарбонільну компоненти і відкриває можливість для направленої синтезу та одержання широкого спектру сполук зі специфічними властивостями в рамках потреб обраних методів. о-ДОХ є чутливими ОАР для визначення катіонів металів і можливістю поєднання з різноманітними методами розділення-концентрування та спектрофотометричним детектуванням аналітичного сигналу.

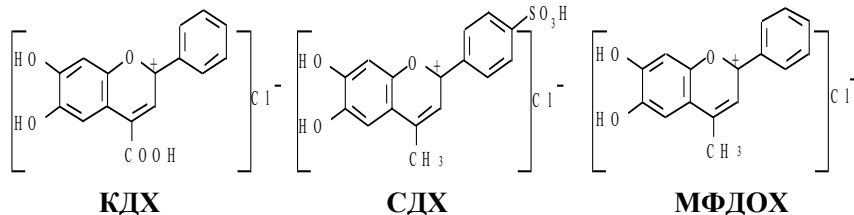
## 8.2. Комплексоутворюючі сорбенти на основі аморфних кремнеземів і о-діоксихроменолів та їх аналітичне застосування

Імобілізація органічних реагентів на поверхні твердих носіїв відкрила нові можливості для створення колориметричних тест-методів екологічного моніторингу, чутливих елементів оптичних сенсорів, ряду інших перспективних напрямків аналітичної хімії. Сорбенти, що містять закріплені аналітичні реагенти, все ширше використовуються в новій групі спектрофотометричних методів аналізу - твердофазній спектрофотометрії, у тому числі, в електронній спектроскопії дифузійного відбиття. Дана група аналітичних методів, зберігаючи відомі позитивні якості традиційної спектрофотометрії, відрізняється більш високою чутливістю і селективністю за рахунок сорбційного концентрування і прямого визначення речовини в фазі сорбенту.

Одним із методів одержання сорбентів, які застосовуються в твердофазній спектрофотометрії, є специфічна адсорбція органічних реагентів на поверхні за рахунок йонно-асоціативної взаємодії з функціональними групами носія. Незважаючи на значні успіхи в галузі створення такого роду сорбентів, ряд питань, пов'язаних із впливом нативної матриці, умов і механізмів імобілізації органічного реагенту на твердій поверхні, а також деяких інших факторів на хіміко-аналітичні характеристики одержаних сорбентів, практично не розроблені. Крім того, в літературі наведені вкрай рідкі приклади використання твердофазної спектрофотометрії для визначення мікрокількостей таких елементів, як молібден, титан, галій, олово та інші, що легко гідролізуються. Органічні реагенти класу о-діоксихроменолів, які є перспективними для спектрофотометричного визначення ряду багатозарядних іонів, в якості модифікаторів твердої поверхні, дотепер не застосовувалися.

Поданий нижче матеріал присвячено висвітленню хіміко-аналітичних властивостей комплексоутворюючих сорбентів на основі аморфних кремнеземів і о-діоксихроменолів, а також закономірності їх адсорбційної взаємодії з багатозарядними іонами металів.

В якості модифікаторів для одержання комплексоутворюючих сорбентів застосовували ряд представників органічних реагентів класу о-діоксихроменолів: 6,7-діокси-2-феніл-4-карбоксибензопірилії хлорид, 6,7-діокси-2-феніл-4-метилбензопірилії хлорид і 6,7-діокси-2-(3'-сульфофеніл)-4-метилбензопірилії хлорид.



Як носії для закріплення ДОХ використовували високодисперсні аморфні кремнеземи - аеросили А-380 і 3-АПА, що відрізняються кислотнo-основними властивостями поверхневих функціональних груп. Зазначені тверді носії, завдяки високому ступеню монодисперсності, відсутності пор, є зручними моделями для вивчення процесів іммобілізації органічних реагентів, а також перспективні для використання у твердофазній спектрофотометрії внаслідок відсутності власного світлопоглинання і малого розміру частинок.

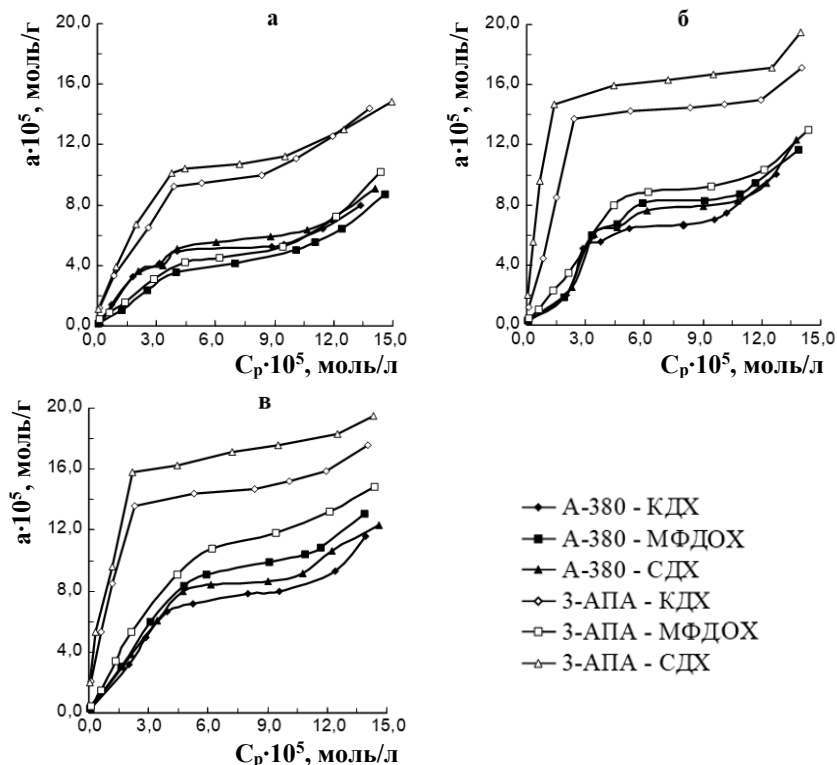
Хімічне прищеплення КДХ до поверхні 3-АПА з утворенням амідного зв'язку здійснювали карбодіімідним методом. Для доказу реалізації фіксуючого зв'язку використовували ІЧ-спектроскопічний аналіз синтезованого сорбенту. В ІЧ-спектрах зразків 3-АПА, хімічно модифікованих КДХ, крім наявності смуг, характерних для бензопіранольного циклу закріпленого реагенту (1052, 1021 і 900  $\text{cm}^{-1}$ ) спостерігається значне зменшення інтенсивності смуг вільних аміногруп 3-АПА ( $\nu(\text{NH}_2)$  і  $\delta(\text{NH}_2)$  при 3380, 3308  $\text{cm}^{-1}$  і 1600  $\text{cm}^{-1}$  відповідно), а також відсутні коливання карбоксильних груп КДХ внаслідок утворення амідного зв'язку.

Концентрацію поверхневих груп модифікованих сорбентів встановлювали методом гетерогенного потенціометричного титрування окремих наважок. Хромофорні характеристики

закріплених органічних реагентів і їх комплексів з металами досліджували методом електронної спектроскопії дифузійного відбиття.

Зазначимо, що основними факторами, які впливають на адсорбцію ДОХ обраними кремнеземними носіями є кислотність та йонна сила середовища, а також природа й склад розчинників. Домінуюча дія кислотності середовища найбільш виражена в інтервалі рН 3÷5 для систем «кислотний ДОХ - 3-АПА» і може бути пояснена переважно йонно-асоціативним характером взаємодії адсорбату і адсорбенту. При адсорбції ДОХ у водно-етанольних середовищах дія концентрації етанолу виявляється в області його малого вмісту і найбільш виражена в гетерогенних системах «ДОХ - аэросил А-380» і «МФДХ - 3-АПА». Вплив даного фактору інтерпретується з позицій конкуренції молекул етанолу за активні центри фізичної адсорбції (силанольні та аміногрупи носіїв). Заміна водно-етанольного середовища на ДМФА не призводить до істотної зміни механізмів адсорбції, однак конкуренція з боку цього розчинника за активні центри поверхні виражена значно слабкіше. Підвищення йонної сили розчину негативно відбивається на кількісних параметрах високоспецифічної адсорбції йонно-асоціативного типу (системи «СДХ - 3-АПА» і «КДХ - 3-АПА»). Дія даного фактору найбільш виражена при малих концентраціях сольового фону ( $\mu \leq 0,1$ ). З подальшим зростанням концентрації солей натрію до 1 моль/л, вплив йонної сили залишається практично незмінним.

Кінетика і механізм адсорбції ДОХ обраними кремнеземними носіями в інтервалі рН 0÷7, головним чином, залежать від функціонального складу компонентів гетерогенної системи. Взаємодія кислотних ДОХ з 3-АПА характеризується високою швидкістю встановлення адсорбційної рівноваги (5-10 хв) в інтервалі рН 3÷5. В решті гетерогенних систем час встановлення рівноваги істотно вище (до 25-30 хв).



**Рис. 8.4.** Ізотерми адсорбції ДОХ на аморфних кремнеземах при рН 1 (а), 3 (б), 5 (в);  $t = 20 \pm 1$  °С;  $m_{\text{сорбенту}} = 0,1$  г;  $V = 25$  мл;  $\mu = 0,1$ ;  $C_{\text{етанолу}} = 2$  %;  $\tau_{\text{сорбції}} = 30$  хв.

Ізотерми адсорбції КДХ і СДХ на 3-АПА в інтервалі рН 1÷5 (рис. 8.4) відносяться до вираженого Н-типу (ненульовий початок ізотерми, великий кут нахилу в області Генрі, протяжне і практично горизонтальне плато мономолекулярної адсорбції), що свідчить про переважно хемосорбційний характер взаємодії за рахунок утворення іонно-асоціативного зв'язку з аміногрупами сорбенту. Протяжний відрізок мономолекулярного заповнення поверхні адсорбатом дозволяє обрати умови моношарового модифікування 3-АПА

кислотними ДОХ. В інших випадках (адсорбція ДОХ на аеросилі А-380 і МФДОХ на 3-АПА) одержано L- і S-форми ізотерм. L-тип ізотерм спостерігається в інтервалі рН поза ізоелектричної точки немодифікованого кремнезему (наприклад рН 1 і 5) і свідчить про слабку взаємодію адсорбату з носієм внаслідок утворення водневого зв'язку, а також планарне розміщення молекул ДОХ відносно поверхні. При рН 3 і вище, порушення класичної ленгмюрівської форми ізотерм при переході від області Генрі до плато, яке відповідає заповненню мономолекулярного шару, може бути пов'язано з неоднорідністю поверхневого покриву кремнеземної матриці, а також з поліфункціональністю самих ДОХ. S-тип ізотерм в точці електронейтральності (рН 2÷3) свідчить про сильну конкуренцію з боку розчинника за активні центри адсорбції. При цьому молекули досліджуваних барвників адсорбуються вертикально, у вигляді так званих «J-агрегатів» щільного упакування.

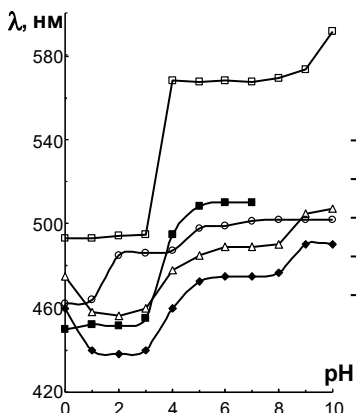
З результатами проведених адсорбційних експериментів добре корелюють дані ЕСДВ, а також розраховані константи Генрі і значення статичної сорбційної ємності вивчених кремнеземів відносно обраних ДОХ. Порушення кореляції розрахункових і експериментальних параметрів спостерігається при рН  $\geq 5$ , що може пояснюватися зміною розчинності ДОХ із зростанням рН.

Проведені адсорбційні і спектроскопічні дослідження дозволили оптимізувати умови адсорбційної іммобілізації зазначених реагентів. Кращою системою для такого модифікування є сполучення кислотного хроменолу з амінокремнеземною матрицею.

Поряд з адсорбційним модифікуванням, було здійснено ковалентне зв'язування КДХ з 3-АПА за рахунок утворення амідного зв'язку. Запропоновано можливі структури поверхневих сполук, одержаних адсорбційним методом (I) і хімічною іммобілізацією (II). Для отриманих модифікованих сорбентів характерні високі концентрації прищепленого реагенту ( $1,7\text{--}2\cdot 10^{-4}$  моль/г і  $1,1\text{--}1,4\cdot 10^{-4}$  моль/г для адсорбційного і ковалентного зв'язування відповідно).



кремнезему на спектральні властивості гетерогенізованого реагенту. Простежується також аналогія в системах «КДХ - 3-АПА» і «КДХ - КПАР» (криві 2, 5). Для обох систем характерна відсутність переходу до псевдомолекулярної форми КДХ (а), що свідчить про фіксацію реагенту в вигляді карбоксилат-аніону. Хромофорні характеристики КДХ, хімічно іммобілізованого на 3-АПА, істотно відрізняються від усіх інших досліджуваних систем (крива 4). Для даної системи характерна наявність трьох йонно-молекулярних станів, що, вірогідно, відповідають катіонній (а) і двом аніонним (в, г) формам. Однак ці форми існують в інших інтервалах рН з гіпо- і гіпсохромно зсунутими максимумами в спектрах в порівнянні з 3-АПА - КДХ, отриманим адсорбційним методом.



**Рис. 8.6.** Діаграма розподілу кислотно-основних форм КДХ в різних системах. 1 - КДХ в розчині; 2 - КДХ-КПАР (ЦТМА); 3 - КДХ-А-380; 4 - 3-АПА-КДХ (ковалентне зв'язування); 5 - 3-АПА-КДХ (адсорбція, вологі зразки).

На підставі порівняльного дослідження фізико-хімічних властивостей 3-АПА - КДХ, одержаного різними методами, показано, що модифікований сорбент, отриманий адсорбцією, за гідролітичною стійкістю практично не поступається, а за хромофорними характеристиками значно перевершує аналог, синтезований ковалентним зв'язуванням.

За результатами спектрофотометричних досліджень, виявлена залежність спектральних властивостей отриманих модифікованих сорбентів від їх вологості. Як видно з наведених в табл. 8.2 даних, незалежно від механізму взаємодії КДХ з досліджуємими матрицями, при зміні вологості зразку в електронних спектрах спостерігається відразу два ефекти:

зменшення батохромного зсуву відносно КДХ в розчині та підвищення інтенсивності в максимумах спектральних смуг. Наявність вказаних ефектів обумовлена значним впливом гідратованості сорбенту на хромофорні характеристики іммобілізованого КДХ. Наведені закономірності простежуються як в ЕСДВ одержаних зразків сорбентів, так і в їх електронних спектрах у вигляді суспензій в гліцерині. Однак, вологість зразків та спосіб вимірювання спектрів не впливають на батохромний зсув спектральних максимумів для сорбенту 3-АПА-КДХ (адсорбція), відносно системи А-380-КДХ, одержаної в ідентичних умовах ( $\Delta\lambda_{\max} \approx 30$  нм). Цей зсув цілком пов'язаний із впливом йонно-асоціативного механізму взаємодії барвника з амінокремнеземною поверхнею.

Таблиця 8.2

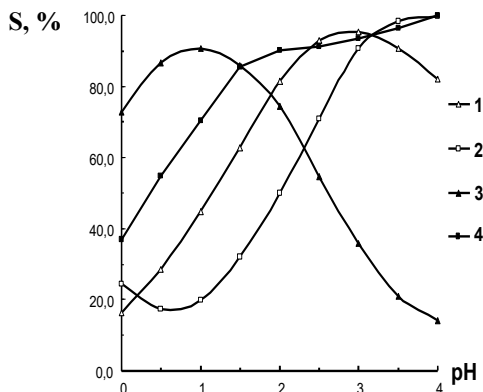
**Спектрофотометричні характеристики досліджених гетерогенних систем за участю КДХ**

Система	$\lambda_{\max}$ , нм	$\Delta\lambda_{\max}$ , нм відносно КДХ в розчині	$\Delta\lambda_{\max}$ , нм відносно системи А-380 - КДХ
<b>Повітряно-сухі зразки (ЕСДВ)</b>			
А-380-КДХ	501 (1,21)*	61	-
3-АПА-КДХ (адсорбція)	530 (2,48)	90	29
3-АПА-КДХ (хімічне зв'язування)	509 (1,84)	69	7
<b>Вологі зразки, рН 3 (ЕСДВ)</b>			
А-380-КДХ	465 (1,71)	25	-
3-АПА-КДХ (адсорбція)	495 (2,74)	55	30
3-АПА-КДХ (хімічне зв'язування)	484 (1,91)	44	19
<b>Суспензії в гліцерині (спектри поглинання)</b>			
А-380-КДХ	465 (0,62)	25	-
3-АПА-КДХ (адсорбція)	495 (0,98)	55	30
3-АПА-КДХ (хімічне зв'язування)	482 (0,79)	42	17
<b>КДХ в розчині, рН 3 (спектри поглинання)</b>			
КДХ	440 (0,74)	-	-
КДХ-ЦТМА	455 (0,81)	15	-

\* - в дужках наведені значення оптичної густини та функції Кубелки-Мунка

Сорбція іонів Mo(VI) і Ti(IV) 3-АПА - КДХ характеризується значно більшою швидкістю встановлення гетерогенної рівноваги, ніж у випадку аеросилу А-380. Найбільша швидкість взаємодії з модифікованим сорбентом досягається при рН 1 і 2 для іонів Mo(VI) і Ti(IV) відповідно. При такому рН середовища час досягнення гетерогенної рівноваги в системі «3-АПА - КДХ - метал» становить 5÷10 хв, на відміну від аеросилу А-380, для якого цей параметр значно вище (45÷60 хв).

З метою вивчення особливостей впливу рН розчину на сорбцію Mo(VI) і Ti(IV) кремнеземними сорбентами, були досліджені відповідні залежності  $S = f(\text{pH})$ .

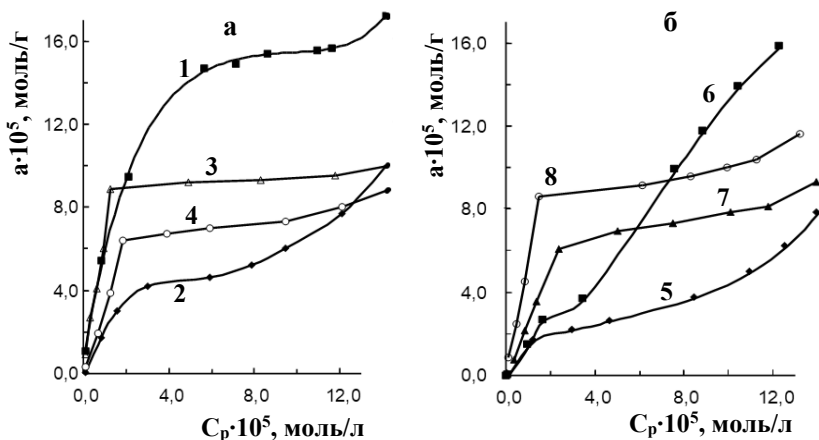


**Рис. 8.7.** Залежність ступеня вилучення Mo(VI) і Ti(IV) із водних розчинів від рН середовища.  $C_{\text{Me}} = 4 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $\tau_{\text{сорбції}} = 30$  хв;  $t = 20 \pm 1$  °С;  $m_{\text{сорбенту}} = 0,1$  г. Сорбція Mo(VI): 1 - на аеросилі А-380; 2 - на 3-АПА-КДХ; сорбція Ti(IV): 3 - на аеросилі А-380; 4 - на 3-АПА-КДХ.

Наведені на рис. 8.7 криві свідчать про різний характер дії кислотності середовища на взаємодію іонів Mo(VI) з поверхнею 3-АПА-КДХ і аеросилу А-380. Кількісне вилучення Mo(VI) на сорбенті 3-АПА-КДХ ( $S = 98\%$ ) досягається при рН 1, тоді як для аеросилу А-380 - при рН 3. Для іонів Ti(IV) залежності  $S = f(\text{pH})$  мають іншу форму (криві 2, 4), оскільки для обох досліджених носіїв

сорбційний процес ускладнений так званою "гідролітичною" сорбцією титану в вигляді  $Ti(OH)_4$ . Однак на отриманих кривих можна виділити відрізок в інтервалі рН 1,5÷2,5, де вилучення даного металу на 3-АПА-КДХ на 40–60% більше, ніж на аеросилі А-380, що свідчить про переважно хемосорбційний характер його взаємодії з поверхнею модифікованого кремнезему. Важливо, що значення рН кількісного вилучення іонів  $Mo(VI)$  і  $Ti(IV)$  на сорбенті 3-АПА-КДХ збігаються з оптимальним комплексоутворення цих металів з КДХ в розчині.

Доказом хемосорбційного характеру взаємодії досліджуваних металів з 3-АПА-КДХ за рахунок утворення поверхневих халатів є ізотерми сорбції в кислому середовищі (рис. 8.8).



**Рис. 8.8.** Ізотерми сорбції  $Mo(VI)$  (а) і  $Ti(IV)$  (б) на аеросилі А-380 і 3-АПА-КДХ при різних рН середовища: 1 -  $Mo$ -А-380 (рН 3), 2 -  $Mo$ -А-380 (рН 1), 3 -  $Mo$ -3-АПА-КДХ (рН 1), 4 -  $Mo$ - 3-АПА-КДХ (рН 3); 5 -  $Ti$  - А-380 (рН 1), 6 -  $Ti$  - А-380 (рН 3), 7 -  $Ti$  - 3-АПА-КДХ (рН 1), 8 -  $Ti$  - 3-АПА-КДХ (рН 2).

Так, ізотерми сорбції  $Mo(VI)$  і  $Ti(IV)$  для модифікованого сорбенту, на відміну від аеросилу А-380, мають Н-форму (криві 3, 4, 7, 8). У випадку простого аеросилу форма наведених ізотерм для  $Mo(VI)$  (криві 1, 2) належить до L-типу. Однак, при рН 3 форма кривої ізотерми

змінюється, що пояснюється істотним внеском хемосорбції за рахунок комплексоутворення Mo(VI) із силанольними групами поверхні аеросилу А-380. Даний факт підтверджується великим кутом нахилу початкового відрізка відповідної кривої при рН 3 і значною сорбційною ємністю аеросилу по молібдену. Ізотерми сорбції іонів Ti(IV) аеросилом А-380 у сильнокислотному середовищі також мають L-форму, однак при рН  $\geq 3$  спостерігається перехід до С-типу ізотерм (крива б), що вказує на переважно "гідролітичну" сорбцію титану.

Дані ЕСДВ підтверджують встановлені закономірності сорбції досліджуваних іонів металів з 3-АПА-КДХ, що проявляється в значному батохромному зсуві максимумів спектрів закріплених комплексів ( $\Delta\lambda_{\max} = 70\div 80$  нм) відносно вихідного сорбенту. Крім того, наявність лінійної кореляції значень функції Кубелки-Мунка ( $F(R)$ ) з концентрацією закріпленого комплексу відкриває можливість застосування сорбенту 3-АПА-КДХ у прямому твердофазно-спектрофотометричному визначенні молібдену і титану.

Виходячи із сорбційних і спектроскопічних досліджень, встановлено склад поверхневих комплексів обраних металів, який дорівнює КДХ:Ме = 2:1. Підтвердженням такого складу є його збіг з співвідношенням концентрації КДХ на поверхні 3-АПА ( $1,8 \cdot 10^{-4}$  моль/г) та середньої сорбційної ємності 3-АПА-КДХ відносно Mo(VI) і Ti(IV) в оптимізованих умовах ( $0,9 \cdot 10^{-4}$  моль/г).

Нами розроблено методики сорбційно-спектрофотометричного визначення мікрокількостей Mo(VI), Ti(IV) і Ga(III) в природніх об'єктах з використанням сорбенту 3-АПА-КДХ. Оптимізовані умови визначення на модельних системах, що містять іони Cr(III), Cr(VI), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II), Pb(II), Cd(II), Fe(III), V(V), Sn(IV). Вибір модельних систем здійснювали з урахуванням складу реальних зразків. Досліджений сорбент 3-АПА-КДХ, завдяки комплексоутворюючої спроможності закріпленого реагенту до ряду багатозарядних іонів металів, може застосовуватись для їх сорбційно-спектрофотометричного визначення. При цьому сорбційне вилучення характеризується високими коефіцієнтами концентрування (до  $1 \cdot 10^3$ ). Взаємний заважаючий вплив іонів, що взаємодіють з КДХ на поверхні модифікованого сорбенту, усували за допомогою спеціально

підібраних систем маскуючих агентів, що містять фторид-іони, аскорбінову і тіогліколеву кислоти. Ефективність розроблених методик сорбційно-спектрофотометричного визначення Mo(VI), Ti(IV) і Ga(III) було перевірено методом «введено-знайдено» в модельних розчинах в присутності ряду супутніх (Cr(III), Cr(VI), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II), Pb(II), Cd(II)) та заважаючих (Fe(III), V(V), Sn(IV)) іонів металів (табл. 8.3). Визначення здійснювали за допомогою градуйованого графіку в таких умовах: рН 1 (Mo), рН 2 (Ti, Ga); довжина хвилі при вимірюванні значення  $F(R) - \lambda = 610$  нм (Mo) та  $\lambda = 600$  нм (Ti, Ga).

Таблиця 8.3

**Результати визначення молібдену, титану і галію (Me) в модельних розчинах в присутності надлишків суми супутніх та заважаючих іонів металів ( $\Sigma Me$ )**

**( $P = 0,95$ ;  $n = 5$ ;  $C_{\text{вихід.}}(\text{Mo, Ti, Ga}) = 5 \cdot 10^{-6}$  моль/л;**

**$m_c = 0,2$  г;  $\tau_c = 15$  хв;  $V = 200$  мл)**

Цільовий іон	Співвідношення Me: $\Sigma Me$ *	Знайдено $C \pm \epsilon_p \times 10^5$ , моль/л	$S_r$
Mo(VI)	1:1	$1,00 \pm 0,02$	0,025
Ti(IV)	- " -	$0,99 \pm 0,02$	0,023
Ga(III)	- " -	$1,01 \pm 0,03$	0,034
Mo(VI)	1:50	$1,01 \pm 0,02$	0,024
Ti(IV)	- " -	$0,99 \pm 0,03$	0,028
Ga(III)	- " -	$0,98 \pm 0,03$	0,028
Mo(VI)	1:100	$1,02 \pm 0,04$	0,038
Ti(IV)	- " -	$0,99 \pm 0,05$	0,048
Ga(III)	- " -	$1,02 \pm 0,04$	0,045

\* - зазначені співвідношення стосуються кожного з присутніх іонів металів

Як видно з табл. 8.3, отримані результати мають добру відтворюваність ( $S_r$  не перевищує 0,048), а запропоновані маскуючі системи дозволяють значно підвищити селективність визначення Mo(VI), Ti(IV) і Ga(III) розробленим методом і ефективні до 100-кратних надлишків супутніх та заважаючих іонів металів.

Методики сорбційно-спектрофотометричного визначення Mo(VI), Ti(IV) і Ga(III) були апробовані на зразках природного походження: насіння бобових рослин (Mo(VI)) і пелоїдах (Ti(IV), Ga(III)). Результати визначення в оптимізованих умовах наведені в табл. 8.4, 8.5. Дані табл. 8.4, 8.5 свідчать про те, що незалежно від макрооснови природного зразка, його мікроелементного складу і концентрації цільового компоненту, результати аналізу запропонованим методом характеризуються досить високою відтворюваністю ( $0,022 \leq Sr \leq 0,062$ ). Крім того, кращі метрологічні характеристики спостерігаються при застосуванні методу стандартних добавок. Правильність отриманих результатів контролювали іншими спектроскопічними методами – атомно-абсорбційним і атомно-емісійним.

Таблиця 8.4

**Результати сорбційно-спектрофотометричного визначення Mo(VI) в насінні бобових рослин із застосуванням 3-АПА - КДХ (n = 5; P = 0,95)**

Насіння сої						
№	Метод градувального графіку		Метод стандартних добавок		ААС***	
	C(Mo) ± ε <sub>p</sub> , мг/кг	Sr	C(Mo) ± ε <sub>p</sub> , мг/кг	Sr	C(Mo) ± ε <sub>p</sub> , мг/кг	Sr
1*	2,74 ± 0,14	0,057	2,77 ± 0,07	0,030	2,79 ± 0,18	0,074
2	4,72 ± 0,19	0,046	4,79 ± 0,14	0,025	4,69 ± 0,27	0,066
3	3,20 ± 0,14	0,051	3,22 ± 0,1	0,036	3,33 ± 0,18	0,062
4	3,16 ± 0,15	0,054	3,11 ± 0,08	0,027	3,05 ± 0,16	0,060
5	2,22 ± 0,10	0,044	2,20 ± 0,06	0,029	2,22 ± 0,12	0,056
Насіння нуту						
1**	1,35 ± 0,07	0,055	1,37 ± 0,05	0,042	1,34 ± 0,08	0,071
2	0,88 ± 0,05	0,062	0,87 ± 0,04	0,047	0,87 ± 0,05	0,068
3	0,98 ± 0,05	0,057	1,02 ± 0,04	0,041	1,01 ± 0,06	0,066

\*- номерами позначені такі сорти сої: 1 - “Південь-30”; 2 - “Аркадія Одеська”; 3 - “Одеська-124”; 4 - “Пальміра”; 5 - “Вітязь-50”

\*\* - позначення сортів нуту: 1 - «Волгоградський»; 2 - «Краснокутський-123»; 3 - «Радгоспний-14»

\*\*\* - ААС - атомно-абсорбційна спектроскопія з атомізацією в полум’ї

Нижня межа визначення досліджуваних металів запропонованим методом складає (3 $\sigma$ -критерій): 1,5 $\cdot 10^{-7}$  % мас. (Mo), 2,5 $\cdot 10^{-7}$  % мас. (Ti), 2 $\cdot 10^{-7}$  % мас. (Ga). Поряд з високою чутливістю, запропоновані методики сорбційно-спектрофотометричного визначення мікрокількостей Mo(VI), Ti(IV) і Ga(III) в природніх об'єктах з використанням нового комплексоутворюючого сорбенту на основі 3-амінопропілаеросилу і карбоксилдіоксихроменолу відзначаються простотою виконання і експресністю.

Таблиця 8.5

**Результати сорбційно-спектрофотометричного визначення Ti(IV) і Ga(III) в пелоїдах з застосуванням сорбенту 3-АПА - КДХ (n = 5; P = 0,95)**

Титан(IV)						
	Метод градувального графіку		Метод стандартних додатків		АЕС**	
№	C(Ti) $\pm \epsilon_p$ , г/кг	S <sub>r</sub>	C(Ti) $\pm \epsilon_p$ , г/кг	S <sub>r</sub>	C(Ti) $\pm \epsilon_p$ , г/кг	S <sub>r</sub>
I*	3,84 $\pm$ 0,14	0,038	3,80 $\pm$ 0,07	0,022	3,79 $\pm$ 0,25	0,075
2	3,72 $\pm$ 0,15	0,049	3,73 $\pm$ 0,08	0,025	3,69 $\pm$ 0,27	0,084
3	3,1 $\pm$ 0,10	0,042	3,15 $\pm$ 0,07	0,025	3,03 $\pm$ 0,18	0,068
4	3,36 $\pm$ 0,11	0,041	3,39 $\pm$ 0,09	0,029	3,37 $\pm$ 0,28	0,094
5	3,76 $\pm$ 0,12	0,038	3,75 $\pm$ 0,09	0,028	3,70 $\pm$ 0,24	0,073
Галій(III)						
№	C(Ga) $\pm \epsilon_p$ , мг/кг	S <sub>r</sub>	C(Ga) $\pm \epsilon_p$ , мг/кг	S <sub>r</sub>	C(Ga) $\pm\epsilon_p$ , мг/кг	S <sub>r</sub>
1	1,97 $\pm$ 0,070	0,041	1,94 $\pm$ 0,06	0,034	2,03 $\pm$ 0,14	0,079
2	2,02 $\pm$ 0,09	0,053	1,98 $\pm$ 0,07	0,039	2,05 $\pm$ 0,15	0,082
3	2,89 $\pm$ 0,14	0,055	0,85 $\pm$ 0,10	0,039	2,87 $\pm$ 0,23	0,093
4	2,05 $\pm$ 0,08	0,042	2,08 $\pm$ 0,07	0,038	1,99 $\pm$ 0,21	0,120
5	1,59 $\pm$ 0,07	0,053	1,08 $\pm$ 0,06	0,041	1,60 $\pm$ 0,14	0,098

\* - номерами позначені витяжки, отримані з пелоїдів, відібраних в різних точках Куяльницького лиману (Одеська область);

\*\* - АЕС - атомно-емісійна спектроскопія

### **8.3. Сорбційне концентрування на аеросилах та спектрофотометричне визначення Молибдену(VI)**

Підвищення чутливості вибіркової визначення молибдену, важливого мікроелемента в природних об'єктах, відноситься до актуальних проблем аналітичної хімії. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми може бути раціональне поєднання попереднього концентрування і відділення молибдену з подальшим фотометричним визначенням.

Серед методів концентрування і розділення в останні десятиліття набули широкого поширення сорбційні методи. Для цих цілей використовуються сорбенти різної природи. Це іонообмінні смоли і синтезовані на їх основі хелатоутворюючі і гетероланцюгові сорбенти, які мають підвищену ємність і селективність до певних іонів металів. Але ці сорбенти характеризуються недоліками: слабка термічна і радіаційна стійкість, механічна міцність; недостатня стійкість до дії сильних окислювачів і, що не менш важливо, низька доступність і висока вартість. В останні роки все більше уваги дослідників привертають неорганічні сорбенти, більшість з яких позбавлені цих недоліків. Різноманіття складу і сорбційних властивостей неорганічних сорбентів відкривають широкі перспективи отримання сорбентів із заданими властивостями. В якості сорбентів можуть використовуватися неорганічні сполуки багатьох класів і, зокрема, аморфний кремнезем (силікагелі, аеросили, силохроми та ін.), які також мають досить високу сорбційну ємність, властивість не набухання і сталість кінетичних характеристик. В аналітичній хімії аеросили (дисперсні кремнеземи) практично не використовуються, можливо, через недостатню вивченість кислотно-лужних властивостей поверхні таких сорбентів, які відрізняються дисперсністю, кількістю силанольних груп, способом приготування.

В якості об'єктів досліджень були обрані наступні дисперсні кремнеземи: аеросили марок А-175, А-300, А-380, диметилаеросил марки К-7-30, а також для порівняння макропористого силікагелю L<sub>100/250</sub>, що відрізняється дисперсністю і вмістом СН-груп на грам

сорбенту. З урахуванням поставлених завдань ними вивчено: протолітичні властивості кремнезему, стійкість в розведених водних розчинах плавикової кислоти, а також визначені їх ізоелектричні точки. Константи дисоціації досліджуваних силанольних груп кремнезему визначаються методом рН-метричного гетерогенного титрування. Попередньо було встановлено, що значення рН водних суспензій досягається за 5 хвилин для К-7-30, за 10 хвилин для А-175, А-300 і А-380 і за 20 хвилин для силікагелю L<sub>100/250</sub>.

Обробка експериментальних даних неоднорідного титрування заснована на залежності, що представляє собою рівняння прямої лінії в координатах  $\frac{[OH^-]}{C_{NaOH}} = f[OH^-]$  з координатами кута нахилу, рівного  $nC_{SiOH}$ :

$$\frac{[OH^-]}{C_{NaOH}} = \frac{1}{nC_{SiOH} \cdot K_p(n)} + \frac{1}{nC_{SiOH}} [OH^-],$$

де  $C_{NaOH}$  — концентрація луку в титрованому розчині;  $C_{SiOH}$  — концентрація титрованих силанольних груп;  $n$  - кількість рівноваг;  $K_p(n)$  – константа рівноваги реакції нейтралізації.

Значення  $K_p(n)$  може бути визначено графічно. Отже константа дисоціації силанольних груп дорівнює  $K_D = K_p(n) \cdot K_{H_2O}$ .

Побудовані графічні залежності для всіх кремнеземів складаються з двох прямолінійних областей, що дає підстави обчислювати дві константи дисоціації  $K_D^1$  і  $K_D^2$ , значення яких наведені в таблиці 8.6.

Таблиця 8.6

### Константи дисоціації силанольних груп кремнеземів

Кремнезем	Вміст ОН-груп, ммоль/г	$K_D^1$	$K_D^2$
А-175	0,33	$(1,00 \pm 0,15) \cdot 10^{-6}$	$(2,50 \pm 0,01) \cdot 10^{-7}$
А-300	0,61	$(1,77 \pm 0,10) \cdot 10^{-6}$	$(2,74 \pm 0,20) \cdot 10^{-7}$
А-380	0,64	$(1,68 \pm 0,20) \cdot 10^{-6}$	$(3,60 \pm 0,15) \cdot 10^{-7}$
К-7-30	0,05	$(2,51 \pm 0,10) \cdot 10^{-6}$	$(5,80 \pm 0,20) \cdot 10^{-7}$
СГЛ <sub>100/250</sub>	Немає даних	$(1,21 \pm 0,20) \cdot 10^{-6}$	$(5,82 \pm 0,25) \cdot 10^{-7}$

Спостережувані відмінності чітко вказують про наявність на поверхні кремнезему двох типів силанольних груп, які відрізняються за кислотністю. Можна припустити, що ступінь кислотності кожної з груп залежить від ступеня "зв'язності" системою різних по міцності водневих зв'язків, що полегшують кислотну дисоціацію груп  $\equiv\text{SiOH}$ .

Як видно з табл. 8.6, відповідні константи дисоціації практично не залежать від концентрації силанольних груп. Причому, диметилаеросил К-7-30 більш кислий, хоча концентрація залишкових силанольних груп в ньому приблизно на порядок менше, ніж у інших аеросилів. Це можна пояснити тим, що основна частина поверхневих, силанольних груп немодифікованих аеросилів (А-175, А-300 і А-380) беруть участь в складній системі водневих зв'язків з адсорбованими молекулами води, що значно ускладнює їх дисоціацію. У випадку модифікованого метильними групами аеросилу К-7-30, залишкові поверхневі силанольні групи ізольовані метильними групами від залучення в безперервну сітку водневих зв'язків, що дозволяє проявити індивідуальний внесок залишкових силанольних груп у відповідну константу дисоціації. Безсумнівно, в адсорбційному процесі будуть брати участь тільки ті силанольні групи, які визначають кислотно-лужні властивості поверхні аеросилу.

Для характеристики сорбційних властивостей кремнеземів ізоелектрична точка визначалася двома незалежними методами: мікроелектрофорезом і методом «дрейфу». Для всіх марок аеросилів і силікагелю ізоелектрична точка лежить в діапазоні рН 2,5÷3.

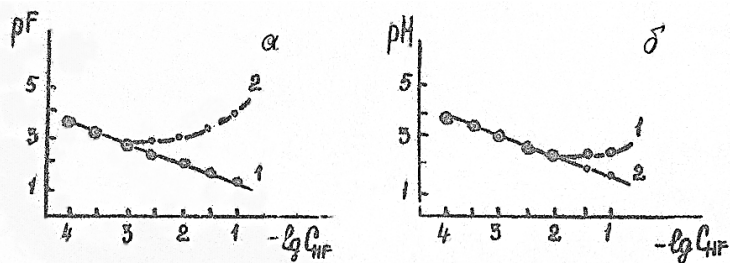
Окремої уваги заслуговує дослідження стійкості поверхні аеросилів до дії розведених розчинів плавикової кислоти ( $10^{-4}$  ÷  $10^{-1}$  моль/л). Причин такого інтересу кілька. З одного боку, з огляду на відносно більшу гідролітичну стійкість аморфного кремнезему в кислій області в порівнянні з лужною областю (за шкалою рН), аналітичне застосування концентрування і розділення в кислих середовищах представляється найцікавішим. З іншого боку, використання фторид-іона в якості маскуючого агента при певній концентрації в кислому середовищі, призведе до утворення слабкодисоціюючих молекул HF, які активують гетеролітичний

розрив поверхневих силосанових зв'язків  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ , що супроводжуються руйнуванням поверхні і початком процесу розчинення аеросилів.

Стійкість поверхні аеросилів до дії HF в розведених розчинах вивчалася при різних концентраціях  $\text{F}^-$  і  $\text{H}^+$  іонів, а також фіксуванням кремнію, який переходив в рівноважний розчин у вигляді  $\text{SiF}_6^{2-}$ . Зміни концентрації іонів  $\text{F}^-$  і  $\text{H}^+$  контролювалися за допомогою фторидселективного і скляного електродів відповідно. Кремній визначався фотоколориметрично у вигляді блакитного кремніймолібденового комплексу.

Результати іонометричного дослідження стійкості аеросилів оброблені у вигляді графічних залежностей  $pF = f(-\lg C_{\text{HF}})$  і  $pH = f(-\lg C_{\text{HF}})$  і проаналізовані відносно аналогічних залежностей для тих же розчинів HF при відсутності аеросилів.

Було встановлено, що всі без винятку кремнеземи в досліджуваному діапазоні концентрацій HF поведуться однаково. Тому, як приклад, на рис 8.9 показані результати тільки для А-175.

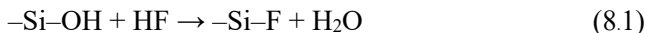


**Рис. 8.9.** Зміна вмісту іонів  $\text{F}^-$  (а) та іонів  $\text{H}^+$  (б) в залежності від концентрації HF без аеросилу А-175 (крива 1) і в його присутності (крива 2).

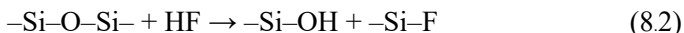
Аналізуючи отримані графічні залежності, ми відзначили, що концентрація іонів фтору в рівноважних розчинах HF змінюється симбатно до концентрації  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а потім зменшується ( $pF$  збільшується) і досягає свого мінімального значення при концентрації  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л HF, тобто відбувається зв'язування іонів фтору. При цьому концентрація іонів водню змінюється симбатно до

концентрації  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л HF і тільки після зазначеної концентрації в рівноважному розчині відбувається підвищення іонів до концентрації  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л HF, що супроводжується зниженням рН.

Такий хід кривих відображає зазначені зміни і пояснюється нами з позицій можливої участі в хімічній взаємодії як силанольних, так і силосанових поверхневих груп аеросилів. Більш того, можна припустити, що в діапазоні концентрацій  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л ÷  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л HF, в реакцію взаємодії вступають переважно силанольні групи, як більш доступні і реакційноздатні. Така взаємодія зазвичай призводить до фторування поверхні по реакції заміщення гідроксилів силанольних груп іонами фтору:



Хімічна взаємодія по силосановим угрупованням з гетеролітичним розривом зв'язків  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ , що призводить до руйнування поверхні кремнезему, може бути представлено схемою:



В цілому цей процес описується рівнянням:



Відповідно до цього рівняння, утворення добре дисоціюючої гексафторосилінової кислоти призводить до накопичення іонів  $\text{H}^+$  в межах  $1 \cdot 10^{-2}$  ÷  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л HF, що обумовлює регулярне зниження рН в цій області концентрацій HF можуть служити дані про вміст кремнію в рівноважному розчині. Встановлено, що вміст кремнію в розчині в межах  $1 \cdot 10^{-2}$  ÷  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л HF становить 0,0205 ÷ 0,0610%, що перевищує рівноважну розчинність аморфного кремнезему у воді (за даними літератури, вона становить 0,0150 %).

Таким чином, отримані дані дозволили цілеспрямовано підійти до вибору оптимальних умов застосування фторид-іона в кислих середовищах для вирішення завдань підвищення ефективності сорбційного концентрування і відділення іонів металів за допомогою аеросилів.

Вивчення сорбції на аеросилах ряду перехідних металів, що відрізняються гідролітичною стійкістю, являє собою інтерес як з

теоретичної точки зору — з'ясування механізму сорбції, так і практичної — застосування аеросилів в аналітичній практиці.

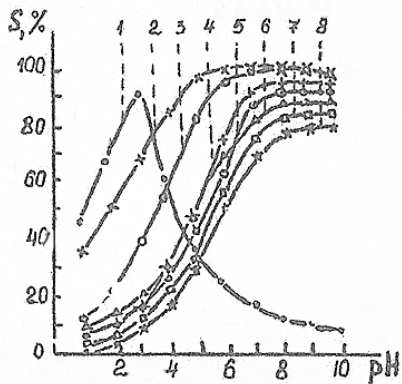
У роботі використовувалися вихідні розчини з концентрацією  $1 \cdot 10^{-2} \div 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, що містять іони Молибдену(VI), Феруму(III), Хрому(III), Нікелю(II), Кобальту(II), Цинку(II), Купруму(II), Мангану(II).

Сорбція цих металів, за винятком молибдену, контролювалася за допомогою стандартних спектрофотометричних або атомно-абсорбційних методів. Молибден(VI) визначався спектрофотометрично за допомогою нової аналітичної системи складу  $Mo(VI):KDX:ЦП = 1:2:2$  (де КДХ – хлорид 6,7-діоксі-2-феніл-4-карбоксилпірилію, ЦП – бромід цетилпіридію).

На підставі великої кількості попередніх дослідів були обрані оптимальні умови для вивчення сорбції: концентрація металів в сорбційному розчині варіювалася в межах  $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л або від 1 мкг/мл до 4 мкг/мл; наважка сорбенту в межах  $0,05 \div 0,20$  г, при об'ємі сорбційного розчину  $50 \div 100$  мл і часі фазового контакту в статичному режимі  $40 \div 60$  хв. Залишкова концентрація металу в рівноважному розчині після відділення сорбенту центрифугування визначали методом добавок.

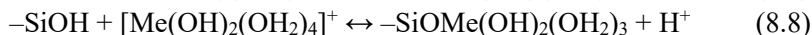
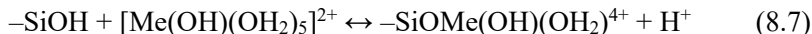
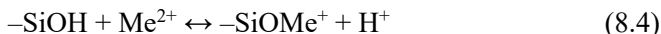
Для всіх вивчених металів було вивчено зміну сорбції (S, %) від рН розчину на кремнеземі і побудовані відповідні графічні залежності. Встановлено, що форма кривих S - рН зберігається для кожного металу для досліджуваних кремнеземів. При цьому слід зазначити, що сорбційна здатність кремнезему в розглянутому ряду по відношенню до даного елементу змінюється відповідно з розрахованими константами кислотної дисоціації поверхневих силанольних груп. При дотриманні однакових умов експерименту для К-7-30 характерна найбільша повнота сорбції. Враховуючи вищесказане, в подальшому для повного розкриття сорбційного механізму ми вибрали аеросили К-7-30 і А-175.

На рис. 8.10 показані графічні залежності сорбції досліджуваних металів аеросилом К-7-30 від кислотності середовища.



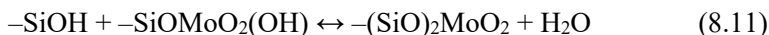
**Рис. 8.10.** Залежність сорбції елементів аеросилом К-7-30 від рН: 1 – Mo(VI); 2 – Fe(III); 3 – Cr(III); 4 – Cu(II); 5 – Zn(II); 6 – Co(II); 7 – Ni(II); 8 – Mn(II).

Як видно з рис. 8.10, крива сорбції (1) для Mo(VI) за формою істотно відрізняється від всіх інших. На наш погляд, це пов'язано з відмінностями в механізмах сорбції. Таким чином, у випадку з дво- і тривалентними елементами криві (2-8) описують іонний механізм сорбції катіонних форм і їх гідроксокомплексів, а для металів, що легко гідролізуються, можна почати з певного значення рН і осадження відповідних гідроксидів. В цілому це можна представити наступними схемами:



Нетипова форма сорбційної кривої Mo(VI) з яскраво вираженим максимумом при рН 3, свідчить про специфічний характер сорбції. Враховуючи те, що оптимальне значення рН сорбції Mo(VI) відповідає значенню ІЕТ (рН 2,5÷3) аеросилів, а також переважне розташування

Mo(VI) у вигляді його нейтральної форми  $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$  і частково катіонної  $-\text{MoO}_2(\text{OH})^+$ , механізм сорбції можна представити таким чином:



Як видно з представлених схем, в цілому Mo(VI) сорбується з утворенням поверхневого кремніймолібденового комплексу Si:Mo = 2:1.

Різка падіння сорбції зі збільшенням рН свідчить про те, що виключається можливість сорбції аніонних форм  $\text{HMoO}_4^-$  і  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

Для характеристики сорбційної ємності К-7-30, а також для підтвердження запропонованих механізмів, визначена сорбційна ємність ( $E_{\text{сорб.}}$ , ммоль  $\text{Me}^{n+}/\text{г}$  К-7-30) і коефіцієнти міжфазного розподілу (К) для кожного елемента в залежності від рН (табл. 8.7).

Таблиця 8.7

### Характеристики сорбційної ємності К-7-30

Елемент	* $E_{\text{сорб.}}$	К при рН 3
Mo(VI)	0,030 (3)	13285
Fe(II)	0,057 (4)	1941
Cr(III)	0,057 (5)	613
Cu(II)	0,047 (7)	282
Zn(II)	0,043 (7)	220
Co(II)	0,046 (8)	315
Ni(II)	0,046 (8)	190
Mn(II)	0,050 (8)	136

\* - в дужках вказані рН, при яких була визначена сорбційна ємність.

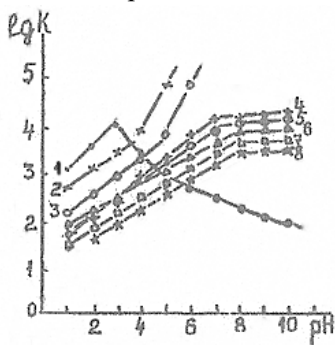
Сорбційна ємність розраховувалася за умови повного насичення аеросилу при значеннях рН і концентраціях, що виключають перебіг таких процесів, як утворення гідроксидів, поліядерних комплексів, що могло б порушити певний механізм сорбції. Як видно з табл. 8.7, значення  $E_{\text{сорб.}}$  для двовалентних і тривалентних елементів близькі до

значень 0,05 ммоль/г (концентрація ОН-груп на поверхні К-7-30); в той же час для молібдену  $E_{\text{сорб.}} = 0,030$  ммоль/г. В першому випадку співвідношення концентрації ОН-груп до  $E_{\text{сорб.}}$  дорівнюють або близькі до одиниці, а для Мо(VI) це співвідношення ближче до двох. Це призводить до висновку, що кожна силанольна група К-7-30 взаємодіє з одним атомом дво- або трьохвалентного елемента, а в разі молібдену реалізується співвідношення Si:Mo(VI) = 2:1.

З іншого боку, правильність наших поглядів на те, що в якості активних адсорбційних центрів є тільки ті силанольні групи, що визначають кислотність поверхні кремнезему, підтверджується симбатністю змін  $K_{\text{д}}^1$  і  $K_{\text{д}}^2$  аеросилів А-175, К-7-30 і значень їх сорбційної ємності по відношенню до молібдену (це значення для А-175 становить 0,016 ммоль/г).

Кислотність поверхневих силанольних груп А-175 приблизно вдвічі менше, ніж у К-7-30, така ж закономірність спостерігається і для сорбційної ємності.

Розраховані коефіцієнти міжфазного розподілу елементів в залежності від рН і порівняння їх значень при рН 3 (табл. 8.7), дозволяють з більшою впевненістю судити про можливість вибіркового відділення Мо(VI) від супутних елементів в оптимальному для нього інтервальному рН. Логарифмічна залежність К від рН (рис. 8.11) має злами при певних значеннях рН.

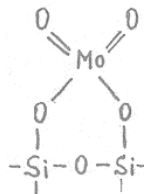


**Рис. 8.11.** Залежність  $\lg K$  від рН розчину (К-7-30): 1 – Мо(VI); 2 – Fe(III); 3 – Cr(III); 4 – Cu(II); 5 – Zn(II); 6 – Co(II); 7 – Ni(II); 8 – Mn(II).

Перша висхідна лінійна область для цих елементів описує мономолекулярний характер сорбції і пов'язана з механізмом, запропонованим вище. У випадку Феруму(III) і Хрому(III) різкий злам на прямій  $\lg K - \text{pH}$  при  $\text{pH} 4$  і  $\text{pH} 5$  відповідно, збігається з початком осадження відповідних гідроксидів.

Таким чином, аналіз результатів дослідження сорбції елементів аеросолами дає підстави стверджувати, що сорбційна поведінка досліджуваних елементів в цілому визначається формами їх існування в розчині і відповідно до стану поверхні і кислотністю адсорбційних центрів аеросилів.

З метою отримання інформації про будову, характер зв'язків поверхневого кремніймолібденового комплексу, а також підтвердження його стехіометрії, нами був використаний метод ІЧ-спектроскопії. У відповідності з наведеними рівняннями (8.10-8.12) сорбції молібдену, передбачувана стехіометрія, а також на основі літературних відомостей про будову оксидних молібденовмісних каталізаторів, поверхневий комплекс може бути представлений у вигляді наступного структурного фрагменту:



Порівняльний аналіз ІЧ спектрів чистого А-175 (а), а також адсорбційних систем аеросил – Мо(VI) без компенсації (в) і з компенсацією (с) кремнеземної матриці дозволили виявити досить інтенсивні і середньої інтенсивності смуги поглинання, які відсутні в ІЧ-спектрі вихідного аеросилу. Широка смуга при  $1280 \text{ cm}^{-1}$  пов'язана з валентним коливанням Si-O зв'язку, збуреної додатковою  $P_{\pi-d_{\pi}}$  – взаємодією нового місткового зв'язку Si-O-Mo. До деформаційних коливань зв'язку Si-O відносять смугу з хвильовим числом  $515 \text{ cm}^{-1}$ . Оскільки смуга в районі  $835\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$  не зникає з компенсацією і має в кілька разів більшу інтенсивність в порівнянні з аналогічною смугою при  $805 \text{ cm}^{-1}$  в вихідному аеросилі, ми вважаємо, що цю смугу поглинання також можна віднести до одного з видів валентних коливань зв'язку Si-O в циклічному фрагменті поверхневого комплексу. Досить інтенсивні смуги поглинання при  $980 \text{ cm}^{-1}$  і  $380 \text{ cm}^{-1}$

ми пов'язуємо з валентними деформаційними коливаннями  $\text{Mo}=\text{O}$  зв'язків, відповідно. Було встановлено, що поверхневі кремніймолібденові комплекси досить стійкі, так як прожарювання зразків до  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  не впливає на ІЧ-спектри. Таким чином, ІЧ-спектроскопічний аналіз показує, що при сорбційному вилученні  $\text{Mo(VI)}$  з сильно розведених розчинів має хімічну взаємодію Молібдену(VI) з поверхневими силанольними групами в певній стехіометрії, що супроводжується утворенням комплексів циклічної структури.

Додатковими дослідженнями встановлено, що крім молібдену і в певному ступені феруму при рН 3, високі сорбційні здібності мають титан (70%) і цирконій (95%), які значно знижують вибірковість сорбційного концентрування молібдену. Крім того, було встановлено, що 10-кратний надлишок феруму і 2-кратний надлишок титану і цирконію по відношенню до молібдену надають перешкоджаючу дію на використовувану аналітичну форму молібдену.

Для того щоб виключити заважаючий вплив цих елементів на процес сорбції і його фотометричне визначення, ми вибрали в якості маскуючого реагенту фторид-іон. Вибір  $\text{F}^-$ -іона обумовлений наступним: навіть 100-кратний надлишок іона фтору не знижує ступінь сорбції молібдену і не впливає на його фотометричну реакцію: аеросили стійкі в розчинах з концентрацією  $10^{-3}$  моль/л  $\text{HF}$ ; ферум, цирконій і титан утворюють в розчині міцні комплексні фториди.

Результати досліджень показали, що в присутності  $\text{F}^-$ -іона молібден сорбується на 95%, ферум - 25%, хром - 10%, цирконій - 30%, титан - 20%. Таким чином, застосування фторид-іона в якості маскуючого засобу дозволило значно підвищити вибірковість сорбційного концентрування молібдену і тим самим виключити заважаючий вплив супутніх елементів при його фотометричному визначенні в складних об'єктах. Вилучення молібдену з поверхні сорбенту в розчин здійснювалася двома способами: десорбція і кислотне розкладання кремнеземної матриці. Як показали дослідження, 100-процентна десорбція молібдену в розчин може бути здійснена розчинами з рН 0,5 і рН 10 в динамічному режимі. Десорбція лужними

розчинами не підходить через часткове розчинення аеросилу. Саме тому при розробці методики використовувалися кислі розчини. Більш того, десорбція кислими розчинами в подальшому сприяє фотометричній реакції на молібден. Кислотне розкладання здійснювалося шляхом обробки сорбату надлишком плавикової кислоти і відносно невеликою кількістю сульфатної кислоти при випаровуванні до повного видалення летючих фторосилікатів і фторидів. При застосуванні до реальних об'єктів (мулових лікувальних грязей) розроблений метод сорбційно-фотометричного визначення Мо(VI) на рівні не більше  $n \cdot 10^{-4}\%$ . Правильність отриманих результатів визначалася шляхом порівняння з даними, отриманими спектральним і екстракційно-фотометричним методом з дітіолом. Результати визначення молібдену в лікувальних мулових грязях різних відкладень наведені в таблиці 8.8.

Таблиця 8.8

**Результати сорбційно-фотометричного визначення Мо(VI)  
в лікувальних мулових грязях (наважка 1,0 г; n = 5; P = 0,95)  
(відповідні відносні значення показані в дужках  
стандартні відхилення,  $S_r$ )**

Найменування родовищ	Знайдено запропонованим методом ( $X \pm \Delta X$ ), $\% \times 10^4$		Знайдено спектральним методом X, $\% \times 10^4$	Знайдено за допомогою дітіолу X, $\% \times 10^4$
	Десорбція	Кислотне розкладання		
Оз. Чокрак, т. 2	1,1±0,2 (0,06)	1,2±0,1 (0,04)	1,0	1,1 ±0,2
Оз. Саки вост.	2,0±0,1 (0,05)	2,1±0,1 (0,03)	2,0	1,9±0,2

При аналізі об'єктів з високим вмістом феруму доцільно використовувати його попереднє осадження у вигляді гідроксиду при рН 5 і відділення його від маточного розчину, в якому здійснюється сорбційне концентрування і відділення молібдену.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 8

1. Вавзоне С. Гетероциклические соединения. – Изд-во иностр. лит., 1954. – 650 с.
2. Нениеску К.Д. Органическая химия. – Изд-во иностр.лит., 1962. – 862 с.
3. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. – Изд-во МГУ, 1972. – 245 с.
4. Кононенко Л.И., Полуэктов Н.С. // Журн. аналит. химии. – 1960. – Т. 15. – № 1. – С. 61-67.
5. Кононенко Л.И., Полуэктов Н.С. // Укр. хим. журн. – 1960. – Т. 26. – № 2. – С. 246-251.
6. Бусев А.И., Чжан Фань. // Журн. аналит. химии. – 1961. – Т. 16. – № 5. – С. 578-584.
7. Полуэктов Н.С., Санду М.А. // Журн. аналит. химии. – 1969. – Т. 24. – № 10. – С. 885-887.
8. Оленович Н.Л., Танцюра Г.Ф., Галанець З. Г., Гаврильченко А.И. // Укр. хим. журн. – 1977. – Т. 43. – № 8. – С. 885-887.
9. Снигур Д.В., Чеботарёв А.Н., Барбалат Д.А., Щербакова Т.М. // Укр. хим. журн. – 2018. – Т. 84. – № 5. – С. 50-55.
10. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. // Tetrahedron – 2020. – V. 76. – № 42. – P. 131514-131523.
11. Barbalat D.A., Chebotarev A.N., Snigur D.V. // Russ. J. Gen. Chem. – 2020. – V. 90. – № 4. – P. 597-601.
12. Танцюра Г.Ф., Глінська Л. Я., Харченко Л. П. // Укр. хім. журн. – 1989. – Т. 55. – № 10. – С.1082-1085.
13. Топоров С.В., Сотуленко Е.Л. // Сб. трудов научн.-прак. конф. «Качество и безопасность. Вопросы менеджмента, методологии, тенденций развития производственного анализа веществ и материалов». – Одесса, 2009. – С. 64-68.
14. Танцюра Г.Ф., Плавецкая Т.Г. // Журн. аналит. химии – 1985. – Т. 40. – № 2. – С. 228-231.

15. Танцюра Г.Ф., Оленович Н.Л., Базилевич А.А., Гаврильченко А.И. // Реактивы и особо чистые вещества: реф. сб. НИИТХИМ ИРЕА – 1978. – № 4. – С. 21-22.
16. Оленович Н.Л., Галанець З. Г., Танцюра Г.Ф., Менщикова О.П. // Укр. хім. журн. – 1977. – Т. 43. – № 12. – С. 1327-1329.
17. Танцюра Г.Ф., Оленович Н.Л., Галанець З.Г., Гаврильченко А.И. // Укр. хім. журн. – 1977. – Т. 43. – № 8. – С. 883-884.
18. Оленович Н.Л., Базилевич А.А., Назаренко В.А., Танцюра Г.Ф. // Журн. аналит. химии. – 1975. – Т. 30. – № 8. – С. 1611-1614.
19. Танцюра Г.Ф., Оленович Н.Л., Галанець З.Г., Гаврильченко А.И. // Реактивы и особо чистые вещества: реф. сб. НИИТХИМ ИРЕА – 1981. – С. 17.
20. Танцюра Г.Ф. // Реактивы и особо чистые вещества: реф. сб. НИИТЭХИМ ИРЕА. – 1982. – № 3. – С. 17.
21. Танцюра Г.Ф., Плавецкая Т.Г. // Журн. аналит. химии – 1985. – Т. 40. – № 2. – С. 228-231
22. Оленович Н.Л., Галанець З.Г., Танцюра Г.Ф., Менщикова О.П. // Укр. хім. журн. – 1977. – Т. 43. – № 12. – С. 1327-1329.
23. Снигур Д.В., Чеботарев А.Н., Бевзюк Е.В. // Вест. Московского ун-та. Сер. 2. Химия. – 2017. – С. 193-198.
24. Грекова И.М., Базилевич А.А. // Журн. физич. химии. – 1978. – Т. 52. – № 6. – С. 1388-1391.
25. Танцюра Г.Ф., Оленович Н.Л. // Укр. хим. журн. – 1981. – Т. 47. – № 1. – С. 105-107.
26. Оленович Н.Л., Базилевич А.А., Назаренко В.А., Чабанова В.И. // Журн. аналит. химии. – 1977. – Т. 32. – № 12. – С. 2346-2350.
27. Танцюра Г.Ф., Никипелова Е.М., Экбаль А.К. // Укр. хим. журн. – 1989. – Т. 55. – № 2. – С.179-182.
28. Никипелова Е.М., Экбаль А.К. Танцюра Г.Ф., Гаврильченко А.И. // Журн. аналит. химии. – 1988. – Т. 45. – № 5. – С. 839-841.
29. Танцюра Г. Ф., Денисенко В. П., Экбаль А. К., Савенко Г. И. // Укр. хим. журн. – 1987. – Т. 53. – № 5. – С. 515-518.
30. Базилевич А.А., Оленович Н.Л., Назаренко В.А. // Ж. аналит. химии. – 1973. – Т. 28. – № 10. – С. 2047-2050.

31. Оленович Н.Л., Базилевич А.А., Назаренко В.А., Дира О.А. // Журн. аналит. химии. – 1974. – Т. 29. – № 11. – С. 2287-2289.
32. Оленович Н.Л., Базилевич А.А., Назаренко В.А., Романько В.П. // Журн. аналит. химии. – 1976. – Т. 31. – № 12. – С. 2353-2356.
33. Оленович Н.Л., Базилевич А.А., Назаренко В.А., Биденко Н.П. // Журн. аналит. химии. – 1976. – Т. 31. – № 11. – С. 2120-2124.
34. Назаренко В.А., Макринич Н.И. // Ж. аналит. химии. – 1970. – Т. 25. – № 4. – С. 719-727.
35. Полуэктова Е.Н. // Журн. аналит. химии. – 1966. – Т. 21. – № 2. – С. 187-190.
36. Топоров С.В., Сотуленко Е.Л. // Сб. трудов научн.-прак. конф. «Качество и безопасность. Вопросы менеджмента, методологии, тенденций развития производственного анализа веществ и материалов». – Одесса, 2009. – С. 76-81.
37. Барбалат Д., Чеботарьов О., Михайлова А., Снігур Д. // XVI Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017». – Львів, 2017. – С. А19.
38. Чеботарёв А.Н., Снігур Д.В., Барбалат Д.А., Плюта К.В., Койчева А.С. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2017. – Т. 1. – № 110. – С. 36-42.
39. Топоров С., Барбалат Д., Кожокару М., Снігур Д. // XIX наукова конференція «Львівські хімічні читання-2019». – Львів, 2019. – С. 116.
40. Chebotarev A.N., Dubovyi V.P., Demchuk A.V., Barbalat D.A., Snigur D.V. // J. Water Chem. Technol. – 2019. – V. 41. – P. 170-174.
41. Klochkova A., Barbalat D.A., Chebotarev A.M., Snigur D.V. // J. Iranian Chemi. Soc. – 2020. – V. 18. – P. 109-115.
42. Chebotarev A.N., Klochkova A., Dubovyi V.P., Snigur D.V. // Acta Chim. Slovenica. – 2020. – V. 67. – № 4. – P. 1118-1123.
43. Snigur D.V., Chebotarev A.N., Dubovyi V.P., Barbalat D.A., Klochkova A. // J. Serbian Chem. Soc. – 2019. – V. 85. – № 1. – P. 89-96.
44. Snigur D.V., Chebotarev A.N., Dubovyi V.P., Barbalat D.A., Bevziuk K. V. // Microchem. J. – 2018. – V. 142. – P. 273-278.

45. Snigur D.V., Barbalat D.A., Chebotarev A.N., Synievyd A., Bevziuk K. V. // Chem. Pap. – 2021. – V. 75. – P. 1823-1830.
46. Snigur D.V., Dubovyi V. P., Chebotarev A. N. // Moscow University Chem. Bulletin. – 2020. – V. 75. – № 6. – P. 328-332.
47. Чеботарев А.Н., Шафран К. Л., Борисюк Н. А., Танцюра Г. Ф. // Укр. хим. журн. – 1995. – Т. 61. – № 12. – С.102-107.
48. Чеботарев А. Н., Шафран К. Л., Борисюк Н. А. // Укр. хим. журн. – 1996. – Т. 62. – № 1. – С. 12-18.
49. Чеботарев А. Н., Шафран К. Л., Зеленая Е. А. // Укр. хим. журн. – 1997. – № 10. – С. 132-137.
50. Shafran K.L., Chebotaryov A.N. //Proceedings of the International Conference «Silica: from Sythesis to Application». – Mulhouse, France, 1998. – P. 577-579.
51. Chebotaryov A.N., Shafran K.L. // International Congress on Analytical Chemistry. – Moscow, June 15-21, 1997. – V. 1. – P. D-25.
52. Нгуен Д.Д., Комарчук Л.В. // Матер. научн. конф. мол. ученых хим. фак. ОГУ, Одесса, 22-23 сент., 1988. – Одесса, 1989 – С. 25-29. Деп. в УкрНИИНТИ 02.01.89. № I – Ук 89.
53. Нгуен Д.Д., Дюкарева Н.О., Батурина Л.О. // Матер. научн. конф. мол. ученых хим. фак. ОГУ, Одесса, 22-23 сент., 1988. – Одесса, 1989 – С. 30-33. Деп. в УкрНИИНТИ 02.01.89, № I – Ук 89.

## ЗАКЛЮЧЕННЯ

Розвиток методів концентрування, особливо протягом останніх двох десятиліть, продемонстрував значні переваги сорбційного концентрування – відносно нетрудомісткого процесу, який забезпечує високі коефіцієнти концентрування речовин. Перспективними є як статичний, так й динамічний варіант цього методу, при цьому останній усуває необхідність розділення фаз після концентрування та відкриває можливість автоматизації всього циклу аналізу, включаючи стадію пробопідготовки. З використанням сорбційного концентрування розроблено комбіновані та гібридні методи аналізу об'єктів навколишнього середовища, промислових, геологічних тощо. Зазначимо, що не втрачає своєї актуальності задача пошуку та створення нових сорбентів із заданими властивостями для кількісного вилучення різних речовин із різноманітних об'єктів. Не менш важливим є пошук нових підходів до детектування аналітів після їх сорбційного виділення, у тому числі безпосередньо у фазі сорбенту, та розробка експресних, чутливих та простих методів визначення.

В поданій монографії систематизовано результати дослідження авторів, які спрямовувались на вирішення актуальних завдань хімічного аналізу. Наведено приклади нових модифікованих сорбентів, які дозволяють кількісно, і в ряді випадків достатньо селективно, вилучати мікрокількості іонів важких металів, а також йонів елементів-аналогів Галію(III) та Індію(III), Молібдену(VI) та Вольфраму(VI). Отримані сорбенти також були застосовані для концентрування, виділення та подальшого визначення різними методами деяких органічних речовин – харчових барвників, поверхнево-активних речовин тощо. Запропоновано підходи до апріорної оцінки умов сорбційного вилучення цільових компонентів на основі врахування стану поверхні та йонно-молекулярного стану аналіту. З урахуванням досліджень фундаментального характеру розроблено велику кількість комбінованих і тест-методів аналізу найрізноманітніших об'єктів, зокрема, природних, питних, лікувальних, промислових, стічних вод; полоїдів; сплавів.

## БІБЛІОГРАФІЧНИЙ ПОКАЗЧИК ПРАЦЬ КОЛЕКТИВУ ЗА ТЕМАТИКОЮ МОНОГРАФІЇ

1. Чеботарев А.Н., Маркова В.Г., Нгуен Д.Д. Протолитические свойства кремнеземных сорбентов. *Украинский химический журнал*. 1991. – Т. 57, № 10. – С.1073-1076.
2. Чеботарев А.Н., Маркова В.Г., Нгуен Д.Д. Механизм взаимодействия аморфных кремнеземов с разбавленными растворами фтороводородной кислоты. *Украинский химический журнал*. 1992. – Т. 58, № 2. – С. 160-165.
3. Захария А.Н., Чеботарев А.Н., Шериф Буктит М. Особенности атомно-абсорбционного определения свинца и кадмия в природных водах с помощью атомизатора «печь-пламя» после сорбционного концентрирования на аморфных кремнеземах. *Химия и технология воды*. 1994. Т. 16, № 2. – С. 126-131.
4. Чеботарев А.Н., Шафран К.Л., Борисюк Н.А., Танцюра Г.Ф. Адсорбционное взаимодействие карбоксилдиоксихроменоло с поверхностью кремнеземных сорбентов. *Украинский химический журнал*. 1995. – Т. 61, № 12. – С. 102-107.
5. Малахова Н.М., Савенко Г.И., Чеботарев А.Н., Никипелова Е.М. Сорбционно-фотометрическое определение висмута в пелоидах. *Медицинская реабилитация, курортология, физиотерапия*. 1996. – № 1. –С. 61-63.
6. Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М. Полифункциональные сорбенты на основе катионита КУ-2-8 и аминокислот. *Украинский химический журнал*. 1996. – Т. 62, № 8. – С. 100-105.
7. Чеботарев А.Н., Шафран К.Л., Борисюк Н.А. Физико-химические характеристики комплексобразующего сорбента на основе 3-аминопропилаэросила и карбоксидиоксихроменоло. *Украинский химический журнал*. 1996. – Т. 62, № 1. – С.12-18.
8. Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М., Захария А.Н. Атомно-абсорбционное определение кадмия, свинца и меди в природных водах после сорбционного концентрирования. *Украинский химический журнал*. 1997. – Т. 63, № 6. – С.127-130.

9. Чеботарев А.Н., Шафран К.Л., Зеленая Е.А. Сорбция молибдена (VI) и титана (IV) на 3-аминопропилаэросиле модифицированном карбоксидиоксихроменолом. *Украинский химический журнал*. 1997. – Т. 63, № 10. –С. 132-137.
10. Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М., Паладенко Т.В. Адсорбционное взаимодействие КПАВ с полифункциональными сорбентами на основе катионита КУ-2-8 и аминокислот. *Украинский химический журнал*. 1997. – Т. 63, № 11. – С.16-23.
11. Савенко Г.И., Малахова Н.М., Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение микроколичеств свинца(II) в аэрозольных выбросах автотранспорта и природных отложениях. *Вестник инженерной академии Украины*. 1998. Спецвыпуск Инжстратегия – 1997. – С. 76-78.
12. Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М., Топоров С.В., Никипелова Е.М. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия в минеральных водах. *Медицинская реабилитация, курортология, физиотерапия*. 1998. – № 1. – С. 48-50.
13. Чеботарев А.Н., Зеленая Е.А., Ковальчук Т.Н. Сорбция ванадия(V) и молибдена(VI) гидратированными диоксидами олова(IV) и кремния (IV). *Журнал прикладной химии*. 1998. – Т. 71, № 4. – С. 579-584.
14. Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М. Сорбционное концентрирование и разделение молибдена(VI) и вольфрама(VI) полуфункциональными сорбентами. *Украинский химический журнал*. 2000. – Т. 66, № 1-2. – С. 112-115.
15. Чеботарев А.Н., Шафран К.Л. Сорбционно-спектрофотометрическое определение молибдена в растительных материалах. *Украинский химический журнал*. 2000. – Т.66, № 3-4. – С.36-39.
16. Чеботарев А.Н., Шафран К.Л. Сорбционно-спектрофотометрическое определение титана(IV) и галлия(III) в иловых отложениях. *Известия ВУЗов. Химия и хим. технология*. 2000. – Т. 43, № 5. –С. 31-33.

17. Малахова Н.М., Савенко Г.І., Чеботарьов О.М. Сорбційно-фотометричне визначення важких металів у полоїдах. *Вісник ОНУ імені І.І. Мечникова, Природничі науки*. 2000. – Т. 5, № 2. – С.21-26.
18. Чеботарьов О.М., Щербакова Т.М., Гузенко О.М. Гідродинамічні та масообмінні характеристики процесу сорбції комплексу хрому (IV) з дифенілкарбазидом катіонітом КУ-2-8. *Вісник ОНУ імені І.І. Мечникова, Природничі науки*. 2000. – Т. 5, № 2. – С.45-50.
19. Чеботарев А.Н., Паладенко Т.В., Щербакова Т.М. Взаимодействие бромтимолового синего с поверхностью катионитов, модифицированных катионными ПАВ. *Известия ВУЗов. Химия и хим. технология*. 2002. – Т. 45, № 5. – С.99-103.
20. Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М. Влияние спиртов на сорбцию элементов подгруппы алюминия аэросилом, модифицированным диметилдихлорсиланом. *Известия ВУЗов. Химия и хим. технология*. 2002. – Т.45, № 5. – С.108-111.
21. Чеботарев А.Н., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М. Влияние температуры на устойчивость комплекса хрома с 1,5-дифенілкарбазидом в фазе катионита КУ-2-8. *Известия ВУЗов. Химия и хим. технология*. 2002. – Т. 45, № 6. – С.76-78.
22. Чеботарьов О.М., Рахлицька О.М., Паладенко Т.В. Термодинаміка сорбції елементів підгрупи алюмінію оксигідратами силіцію (IV), стануму (IV) і титану (IV). *Вісник ОНУ імені І.І. Мечникова, Хімія*. 2002. – Т. 6, № 7. – С. 32-38.
23. Чеботарьов О.М., Гузенко О.М., Щербакова Т.М. Вивчення кінетики сорбції комплексу дифенілкарбазонату хрому(III) на катіоніті КУ-2-8. *Вісник ОНУ імені І.І. Мечникова, Хімія*. 2002. – Т. 6, № 7. – С. 75-80.
24. Чеботарьов О.М., Паладенко Т.В., Рахлицька О.М., Кулалаєва Н.В. Термодинамічні особливості сорбції додецилсульфату натрію іонітами різної природи. *Вісник ОНУ імені І.І. Мечникова, Хімія*. 2002. – Т. 6, № 8. – С. 198-204.
25. Чеботарьов О.М., Щербакова Т.М., Чачко А.І., Самойленко Г.В. Сорбція аспарагінової і глутамінової амінокислот катіонітом КУ-

- 2-8. *Вісник ОНУ імені І.І. Мечникова, Хімія*. 2002. – Т. 6, № 8. – С. 215-221.
26. Чеботарев А.Н., Паладенко Т.В., Щербакова Т.М., Кулалаева Н.В. Физико-химические закономерности сорбции катионных ПАВ из разбавленных растворов сильными ионитами. *Украинский химический журнал*. 2003. – Т. 69, № 8. – С.80-84.
27. Чеботарев А.Н., Паладенко Т.В., Щербакова Т.М. Сорбционно-фотометрическое определение микроколичеств катионных поверхностно-активных веществ. *Журнал аналитической химии*. 2004. – Т. 59, № 4. – С.349-353.
28. Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М. Моделирование динамического процесса сорбции комплекса хрома(VI) с 1,5-дифенилкарбазидом на катионите КУ-2-8. *Вісник ОНУ імені І.І. Мечникова, Хімія*. 2004. – Т. 9, № 7. – С.114-117.
29. Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М., Ефимова И.С. Особенности массообмена при сорбции комплекса хрома(VI) с кармоaziном на анионите АВ-17-8. *Вісник ОНУ імені І.І. Мечникова, Хімія*. 2006. – Т. 11, № 1. –С. 59-64.
30. Кулалаева Н.В., Михайлюк В.А., Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М. Особенности глубокого очистки нефтесодержащих сточных вод. *Вісник ОНУ імені І.І. Мечникова, Хімія*. 2006. – Т.11, № 2. – С.121-129.
31. Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М., Ковалева А. Сорбция легкогидролизующихся элементов гидратированными оксидами кремния(IV), олова(IV) и титана(IV). *Вісник ОНУ імені І.І. Мечникова, Хімія*. 2006. – Т. 11, № 5. – С.97-110.
32. Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М., Курта Е.М., Трущ Е.В. Кислотно-основные свойства оксидов алюминия различных типов. *Вісник ОНУ імені І.І. Мечникова, Хімія*. 2006. – Т. 11, № 2. – С.121-130.
33. Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М., Ефимова И.С. Основные закономерности сорбции комплекса хрома(VI) с кармоaziном на анионообменнике АВ-17-8. *Вопросы химии и хим. технологии*. 2007. – №. 5. –С.11-16.

34. Чеботарев А.Н., Гузенко Е.М. Использование динамического концентрирования при определении хрома в различных объектах. *Вісник ОНУ імені І.І. Мечникова, Хімія*. 2007. – Т. 12, № 1. – С.15-32.
35. Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М. Математическое моделирование при разработке индикаторных трубок по контролю содержания хрома в природных водах. *Журнал аналитической химии*. 2008. – Т. 63, № 2. – С. 137-142.
36. Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М., Деревянко Е.В., Головки А.А. Адсорбционное модифицирование катионными и анионными пав поверхности оксидов алюминия с различными кислотно-основными характеристиками. *Вісник ОНУ імені І.І. Мечникова, Хімія*. 2009. – Т. 14, № 12. – С. 139-146.
37. Чеботарёв А.Н., Рахлицкая Е.М. Адсорбционные свойства диметилхлорсиланаэросила, модифицированного диполярным рас творителем. *Украинский химический журнал*. 2010. – Т. 76, № 9. – С.31-37.
38. Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М. Влияние солевых ионов природных и сточных вод на реакции взаимодействия и сорбционное извлечение хрома(VI) в виде его комплексов с 1,5-дифенилкарбазидом и кармозином. *Вісник ОНУ імені І.І. Мечникова, Хімія*. 2010. – Т. 15, № 13. – С. 80-85.
39. Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М. Явления самоорганизации в системе «диметилхлорсиланаэросил – диполярный рас творитель» и их использование при концентрировании и разделении микроколичеств элементов-аналогов из водных сред. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. Збірник наукових праць*. 2011. – Т. 9, № 1. – С. 241-246.
40. Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М. Исследование характера массопереноса в гетерогенной системе диметилхлорсиланаэросил – диполярный растворитель – водный раствор легкогидролизуемых кати онов. *Украинский химический журнал*. 2011. – Т. 77, № 6. – С. 77-82.

41. Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М. Влияние макросостава природных и сточных вод на извлечение хрома(VI) в виде его комплексов с редокс-реагентами в динамическом режиме. *Вопросы химии и хим. технологии*. 2012. – № 1. – С.114-118.
42. Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М. Кинетика и термодинамика сорбции комплексов хрома с 1,5-дифенилкарбазидом и кармоaziном ионитами КУ-2-8 и АВ-17-8. *Вісник ОНУ імені І.І. Мечникова, Хімія*. 2012. – Т. 17, № 2. – С.65-73.
43. Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М., Лаврека Е.А. Кинетика массопереноса в гетерогенной системе «диметилхлорсиланаэросил – дипольный растворитель – водный раствор легкогидролизующих катионов». *Вісник ОНУ імені І.І. Мечникова, Хімія*. 2012. – Т. 17, № 1. – С. 64-71.
44. Гузенко Е.М. Особенности динамики сорбции комплекса 1,5-дифенилкарбазоната хрома(III) катионитами КУ-2-8 и КБ-4п-2 из вод разных категорий. *Вісник ОНУ імені І.І. Мечникова, Хімія*. 2013. – Т. 18, № 1 (45). – С. 64-70.
45. Гузенко Е.М. Влияние неорганических ионов на сорбционно-цветометрическое и тест-определение хрома(VI). *Вісник ОНУ імені І.І. Мечникова, Хімія*. 2013. – Т.18, № 2( 46). – С. 64-71.
46. Чеботарёв А.Н., Рахлицкая Е.М., Захария А.Н. Сорбционно-спектрофотометрическое определение Al(III), Ga(III), In(III) с использованием диметилхлорсиланаэросила, импрегнированного полярным рас творителем. *Вісник ОНУ імені І.І. Мечникова, Хімія*. 2014. – Т. 19, № 1–. С. 33-38.
47. Чеботарёв А.Н., Рахлицкая Е.М. Влияние природы органических гидрофиллизаторов на извлечение Al, Ga, In из водных растворов органокремнеземами. *Вісник ОНУ імені І.І. Мечникова, Хімія*. 2015. – Т.20, № 4. С. – 75-83.
48. Чеботарьов О.М., Щербакова Т.М., Мамій В.А., Петренко Л.В. Сорбційне вилучення офлоксацину гідратованими оксидами алюмінію і силіцію. *Вісник ОНУ імені І.І. Мечникова, Хімія*. 2016. – Т. 21, № 4 (60). – С.39-47.

49. Чеботарев А.Н., Гузенко Е.М., Снигур Д.В. Индикаторные трубки для сорбционно-спектроскопического и тест-определения хрома(VI) в водах. *Химия и технология воды*. 2018. – Т. 40, № 3. – С. 262-271.
50. Bevziuk K., Chebotarev A., Koicheva A., Snigur D. Adsorption of anionic food azo dyes from aqueous solution by silica modified with cetylpyridinium chloride. *Monatshefte fuer Chemie*. 2018. – V. 149, № 12. – P. 2153-2160.
51. Чеботарёв А.Н., Бевзюк Е.В., Рахлицкая Е.М., Снигур Д.В. Особенности сорбционного извлечения некоторых пищевых красителей силикагелем модифицированным хлоридом цетилпиридиния. *Украинский химический журнал*. 2018. – Т. 84, № 7. – С.79-84.
52. Chebotarev A., Dubovyiy V., Snigur D. Adsorption-Spectrophotometric Determination of Bismuth(III) in Ores and Ore Concentrates. *Moscow University Chemistry Bulletin*. 2018. – V. 73, № 3. – P.116-119.
53. Чеботарьов О.М., Гузенко О.М., Барбалат Д.О., Снігур Д.В. Сорбційне модифікування поверхні органополімерних аніонітів ксиленоловим оранжевим. *Вісник ОНУ імені І.І. Мечникова, Хімія*. 2018. – Т. 23, № 4 (68). – С. 99-108.
54. Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М., Рахлицкая Е.М., Снигур Д.В. Индикаторная трубка для сорбционно-спектроскопического и тест-определения хрома(VI) в сточных водах с кармоaziном. *Питання хімії та хім. технології*. 2019. – № 1. – С. 123-129.
55. Чеботарьов О.М., Гузенко О.М., Жуковецька О.М., Снігур Д.В. Сорбційне вилучення Меркурію(II) у вигляді комплексу з кармоaziном на аніоніті АВ-17-8 у динамічному режимі. *Вісник ОНУ імені І.І. Мечникова, Хімія*. 2019. – Т. 24, № 4. – С. 89-97.
56. Гузенко О.М., Снігур Д.В., Чеботарьов О.М., Жуковецька О.М., Демчук А.В. Сорбційне вилучення мангану у формі комплексу з кармоaziном на аніоніті ав-17-8 у динамічному режимі. *Вісник ОНУ імені І.І. Мечникова, Хімія*. 2020. – Т. 25, № 3. – С. 86-93.

57. Чеботарьов О.М., Снігур Д.В., Щербакова Т.М., Гузенко О.М., Жуковецька О.М. Сорбційно-спектрофотометричне визначення мікрокількостей неіоногенних поверхнево-активних речовин у водах різних категорій. *Питання хімії та хім. технології*. 2020. – № 3. – С. 210-214.
58. Чеботарьов О.М., Рахлицька О.М., Щербакова Т.М., Снігур Д.В. Диметилхлорсиланаеросил, імпрегнований ацетоном чи етанолом – поліфункціональний сорбент для розділення мікрокількостей Al(III), Ga(III), In(III). *Методи и об'єкти хім. аналізу*. 2020. – Т. 15, № 3. – С. 117-124.
59. Чеботарьов О.М., Снігур Д.В., Барбалат Д.О., Рахлицька О.М., Жуковецька О.М., Снігур К.В. Сорбція іонів вісмуту(III) з водних розчинів силікагелями, модифікованими органічними реагентами. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2021. – Т. 26, № 2 (78). – С. 48-55.
60. Гузенко О.М., Жуковецька О.М., Мукієнко Д.М., Шаповаленко В.В., Чеботарьов О.М., Снігур Д.В. Сорбція еритрозину силікагелем, модифікованим бромідом цетилпіридинію. *Вісник Одеського національного університету, Хімія*. 2021–. Т. 26, № 3 (79). – С. 77-85.
61. Chebotarev A., Rachlitskaya E., Guzenko E., Bevziuk K., Snigur D. Solid-phase extraction of trace gallium(III) and indium(III) prior to their determination by diffuse reflectance spectroscopy. *Bulgarian Chemical Communications*. 2021. – V. 53, № 3. – P. 269-274.
62. Zhukovetska O., Guzenko O., Ignatenko I., Snihur K., Chebotarev O., Snigur D.. Adsorption of quinoline yellow from aqueous solution by silica gel modified with cetylpyridinium chloride. *Праці Одеського політехнічного університету*. 2021. – №. 2 (64). – С. 46-51.
63. Жуковецька О. М., Гузенко О. М., Чеботарьов О. М., Снігур Д. В. Твердофазно-спектрофотометричне визначення Мо(VI) з використанням модифікованого хлоридом 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію органополімерного катіоніту КУ-2-8. *Методи та об'єкти хімічного аналізу*. 2022. – Т. 17, № 1. – С. 10-16.

Для нотаток

Наукове видання

**Чеботарьов** Олександр Миколайович  
**Снігур** Денис Васильович  
**Щербакова** Тетяна Михайлівна  
**Гузенко** Олена Михайлівна  
**Рахлицька** Олена Михайлівна  
**Жуковецька** Олена Михайлівна

## **СОРБЦІЙНІ МЕТОДИ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ**

МОНОГРАФІЯ

*В авторській редакції*

Підп. до друку 30.09.2025. Формат 60x84/16.  
Ум.-друк. арк. 18,7. Наклад 50 пр. Зам. № 3058.

**Видавець:**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова  
вул. Університетська, 12, м. Одеса, 65082, Україна  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.  
Тел.: (048) 723 28 39, e-mail: [druk@onu.edu.ua](mailto:druk@onu.edu.ua)

Надруковано з готового оригінал-макета

**Виготовлювач:**

Видавництво – Видавничий дім «Гельветика»  
вул. Інглезі, 6/1, м. Одеса, 65101, Україна  
Телефони: +38 (095) 934 48 28, +38 (097) 723 06 08  
E-mail: [mailbox@helvetica.ua](mailto:mailbox@helvetica.ua)  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
ДК № 7623 від 22.06.2022 р.