

УДК 543.41:546.87:54.412.2

ИММОБИЛИЗОВАННЫЙ НА СИЛИКАГЕЛЕ ВИСМУТОЛ I КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ СОРБЦИОННО-ОПТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА(III)

В.М. Иванов, Р.А. Полянсков*

(кафедра аналитической химии; e-mail: sandro@analyt.chem.msu.ru)

Импрегнированием висмута I на силикагеле С-120 получен сорбент (СХ-BisI) для концентрирования висмута в статическом режиме из 0,5 М (по серной кислоте) растворов. Изучена возможность применения ПАР при pH 2–3 для усиления окраски сорбатов за счет реакции обмена лигандов. Показана принципиальная возможность сорбционно-оптического определения 13–65 мкг висмута в объеме 15 мл. Анализ цветометрических характеристик сорбатов показал наличие ступенчатой сорбции висмута(III) в исследуемой системе. Емкость сорбента СХ-BisI по висмуту(III) составляет 270 мкг на 1 г сорбента. Желтизна сорбата комплекса максимальна: молярный коэффициент ее по висмуту составляет $1,82 \times 10^8$ (для концентрации висмута ≤ 26 мкг в 15 мл раствора).

В настоящее время в аналитической химии возрастает роль тест-методов как избирательных, экспрессных и не требующих сложного аппаратного оформления методик обнаружения элементов, а также их полуколичественного, а иногда и количественного определения. Они весьма удобны при работе в лаборатории и особенно при пробоотборе в полевых условиях, где зачастую исследователь располагает лишь минимумом оборудования [1]. Основным аналитическим сигналом при оценке тест-образцов является цвет, изменение которого происходит за счет химических реакций с участием определяемого компонента. Характер изменения цвета наблюдают визуально (используют известный набор образцов сравнения), однако для документальной регистрации результатов определения и сведения к минимуму погрешностей методики необходимо представить количественные характеристики цвета анализируемых проб. Эту задачу решает цветометрия – наука о способах измерения цвета [2]. Использование компьютерной техники позволяет разрабатывать алгоритмы оценки цвета для решения конкретных исследовательских и производственных задач. Так, для количественного определения окрашенных сорбированных веществ [3], а также для изучения влияния агрессивных сред на цветовые характеристики пигментированных эпоксидных покрытий в системе координат цвета RGB [4] предложены сканер в качестве колориметра и компьютерные программы цифровой обработки изображений. В последние годы цветометрия прочно вошла в практику химико-аналитических работ, ее применяют как самостоя-

тельный метод, так и в совокупности с другими, например, аналитическим использованием цветометрических характеристик в спектрофотометрическом титровании для характеристики форм существования индикаторов [1].

Поскольку подавляющее число тест-методик основано на применении твердых окрашенных материалов, то для их изучения целесообразно использовать те оптические методы, с помощью которых можно характеризовать аналитический сигнал непосредственно в твердой фазе. Для этого успешно применяют спектроскопию диффузного отражения (СДО) [5].

Среди тест-форм для обнаружения тяжелых металлов в растворах весьма распространен вариант с использованием индикаторных порошков, когда сыпучие материалы с развитой поверхностью модифицируют реагентом, дающим цветную реакцию с определяемым ионом. Имеются указания [6] на большое разнообразие применяемых для этого носителей – полиакрилонитрильные волокна, органополимерные ионообменники, нафталин, силикагель и силихромы, пенополиуретан. В качестве модификаторов для подобных систем довольно хорошо изучены некоторые гетероциклические азосоединения. Так, разработана цериметрическая методика определения ПАН, ПАР, ТАН и ТАР, пригодная для определения их на поверхности силихрома С-80 [7]. Изучена сорбция ПАН и ПАР целлюлозами и кремнеземами с возможностью получения сорбентов с разной емкостью и определения модификаторов в фазе сорбента методом СДО. Получены данные о пред-

*Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, кафедра аналитической химии; e-mail: polyanskov_aleks@mail.ru.

почтительном использовании силохромов в качестве носителей при иммобилизации этих реагентов [6]. Найденны оптимальные условия сорбции Fe(III), Cr(III), Mn(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с помощью ПАН, иммобилизованного на силохроме С-120, с изучением характеристик полученных комплексов в растворах и на сорбенте методами цветометрии и СДО [8].

Из кремнеземсодержащих пористых материалов можно выделить группу бесцветных синтетических материалов – силикагелей и силохромов, отличающихся наиболее благоприятными характеристиками при получении сорбентов для ионов тяжелых металлов методом иммобилизации комплексообразующих веществ с последующим изучением оптических свойств окрашенных хелатов непосредственно в твердой фазе. Помимо отсутствия собственной окраски этим веществам присущ ряд ценных для подобных исследований свойств: достаточная чистота, химическая стойкость, механическая прочность, ненабухаемость в различных растворителях, термостабильность, регулируемость физико-механических характеристик (удельная поверхность, диаметр и объем пор, размер частиц и их прочность) при получении, незначительная собственная каталитическая активность, а также хорошая изученность, сопряженная с большими объемами производства и доступностью [9].

Большое родство и способность образовывать прочные окрашенные комплексы многих переходных элементов с серосодержащими хелатообразующими реагентами выявляет большие перспективы для использования их в тест-методах. Вещества с донорными атомами серы довольно хорошо изучены при сорбционном извлечении и разделении многих переходных элементов, особенно благородных металлов. Так, полимерные сорбенты с привитыми серосодержащими группами использовали для обнаружения тяжелых и благородных металлов по окраске хелатов и их избирательного сорбционного концентрирования [10], ковалентное модифицирование поверхности силикагелей тионными и тиольными фрагментами применяли для концентрирования и разделения переходных металлов [9]. Синтезирован материал на основе силохрома С-80 с привитыми N-пропил-N'-[1-(2-тиобензтиазол)-2',2',2'-трихлорэтил]мочевинными группами для сорбционного концентрирования Ag [11], а также Pd, Pt и Au [12]. На силикагелях, химически модифицированных меркапто-, amino- и дисульфидными группами, степень извлечения Au(III) при наличии меркаптогрупп составляла 99,5–99,9% при кислотности pH 8 4М HCl и времени достижения равновесия 2–3 мин [13]; Pd(II) извлекается с коэффициентом распределения

1×10^5 см³/г при кислотности pH 4 4М HCl и времени наступления равновесия <5 мин [14]. В последнем случае появлялась желтая окраска координационных соединений палладия, что использовано для сорбционно-фотометрического определения его с применением СДО. Разработаны условия нековалентного осаждения окрашенных комплексов Pt, Pd, Au, Ag и Hg с азороданинами, тиродином и сульфитно-нитрофенолом М в проточных условиях на полиамидной мембране с коэффициентом концентрирования 10^3 – 10^4 . Окраску комплексов на диске сорбента регистрировали затем визуальным или с помощью СДО [15]. Иммобилизация висмута I (5-меркапто-1,3,4-тиадиазол-2(3H)-тиона) на природной цеолитсодержащей породе за счет сил межмолекулярного взаимодействия с использованием простой и удобной методики нанесения реагента на матрицу позволила получить сорбент для извлечения ионов тяжелых металлов, на котором была изучена сорбция меди(II) [16].

Висмутолы давно используют в разных методах определения элементов и особенно висмута(III) благодаря постоянству состава комплексных соединений [17] и характерной оранжевой окраске образующихся хелатов [18]. Однако эта очень чувствительная реакция в известных тест-методах пока не используется [1]. Представляется весьма интересным изучение сорбентов типа пористая матрица–висмутол с целью концентрирования переходных элементов. В случае Bi(III) удобно использовать визуальные, оптические и цветометрические свойства системы белый носитель–висмутол–висмут(III).

В настоящей работе импрегнированием висмута I на силохроме С-120 получен сорбент (СХ-BisI), с помощью которого извлечением висмута в статическом режиме получена серия окрашенных образцов с разным содержанием висмутолата на поверхности. Осуществлена попытка использования ПАР для проявления Bi(III) в изучаемой твердой фазе за счет обменной реакции по лигандам. Для образцов получены и проанализированы спектры диффузного отражения и цветометрические характеристики.

Экспериментальная часть

Реагенты, растворы и аппаратура. Исходный раствор висмута(III) (0.865 мг/мл) готовили согласно руководству [19] и стандартизовали комплексонометрически с пирокатехиновым фиолетовым, растворы меньшей концентрации готовили разбавлением исходных. В качестве исходного носителя использован силикагель “Силохром С-120” (фракция 200–355 мкм). Ацетон для растворения висмута I имел квалификацию “х.ч.”. Буферные растворы готовили из H₂SO₄ и глицина (“ч.д.а.”). Раствор ПАР

(0,025%-й) на 0,05 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (рН 9,2) готовили по рекомендации [20]. Кислотность растворов контролировали стеклянным электродом на иономере рН-340. Встряхивание производили с использованием аппарата АБУ-6с. Спектры диффузного отражения и цветометрические характеристики образцов получали на приборе “Спектрон”.

Методика приготовления сорбента СХ–BisI. Навеску 0,06 г (0,4 мкмоль) висмута I поместили в коническую широкогорлую колбу емкостью 50 мл и растворили в 13 мл ацетона. Далее в этот раствор вносили 5 г высушенного при 120°C силохрома. Объем ацетона выбрали так, чтобы была возможность равномерного распределения твердой фазы по дну колбы и раствор покрывал ее слоем 0,5–1,0 мм (если ацетона мало, то С-120 плохо распределяется и неравномерно пропитывается, если много – увеличивается время высыхания и возможно выпадение кристаллов реагента на стенках колбы). Колбу неплотно закрывали и помещали в защищенное от света место для полного испарения растворителя. При температуре 20±2°C сорбент был готов к использованию через 70–80 ч и представлял собой сыпучие желтоватые гранулы. Теоретическая емкость по модификатору составляла ~80 мкмоль на 1 г полученного сорбента.

Получение образцов сорбцией висмута(III) и обработкой раствором ПАР. В ряд конических колб емкостью 50 мл помещали различные (табл. 1) объемы исходного раствора соли висмута(III) (86,5 мкг/мл; кислотность ~0,15 М по H_2SO_4) и разбавляли до 15 мл 0,5 М H_2SO_4 . Затем в каждую колбу вносили по 0,3 г сорбента и встряхивали полученные смеси 40 мин, после чего раствор декантировали, а сорбент промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали при комнатной температуре (во избежание возможного разложения) 5 дней до воздушно-сухого состояния.

Перед высушиванием к ряду еще влажных образцов прибавляли смеси, состоящие из 8 мл буферного раствора (глицин+ H_2SO_4) с рН 2 и 2 мл 0,025%-го раствора ПАР на 0,05 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (рН 9,2) с получающейся суммарной кислотностью рН ~2,5. Образцы с раствором ПАР встряхивали еще 40 мин, декантировали раствор, промывали сорбент и высушивали, как в предыдущем случае. В табл. 1 приведены исходные данные при получении образцов (литера “а” указывает на дополнительную обработку раствором ПАР согласно вышеописанной методике); время контакта фаз 40 мин; исходная масса навесок сорбентов 0,3003±0,0003 г; температура при сорбции 19°C; температура при просушивании 20±2°C; емкость сорбента СХ–BisI по модификатору

80 мкмоль/г; исходная концентрация висмута 86,5 мкг/мл, среда ~0,5 М H_2SO_4 ; $V_{\text{общ}} = 15$ мл.

Результаты и их обсуждение

Выбор носителя, реагента и элемента. Кремнеземы, о свойствах которых говорилось выше, являются ценными носителями в сорбционных процессах. Среди них особое место занимают силохромы, имеющие благодаря особой технологии получения высокую белизну и малое количество примесей. Используемый “Силохром С-120” фракции 200–355 мкм (удельная поверхность 120 м²/г, объем пор 1,22–1,44 см³/г, диаметр пор 40–45 нм [9], белизна $W = 98\%$ [2]) удовлетворял целям настоящего исследования.

Ранее [16] выявлены благоприятные аспекты модифицирования кремнеземсодержащих поверхностей висмутом I. При сорбции ряда металлов (в частности, висмута) на таких материалах образующиеся хелаты обладают весьма значительной адгезией к пористой матрице, что при малой растворимости комплексов в различных растворителях делает практически невозможным элюирование их с поверхности. Применительно к тест-методам это свойство весьма благоприятно. При необходимости выделения концентрируемого элемента из твердой фазы в раствор хелат на поверхности кремнезема можно разрушить обжигом при 450–500°C с последующей обработкой разбавленной минеральной кислотой. Еще более предпочтительно разрушение хелата сильным окислителем, позволяющее извлечь искомый элемент с меньшими потерями и большим фактором концентрирования. В качестве такого окислителя удобно использовать разбавленную (1:1) дымящую азотную кислоту при 70–80°C.

Важнейшим, кроме вышесказанного, фактором для исследования хемосорбции оптическими методами является значительное изменение характеристик цвета во время происходящих процессов. Образование окрашенного хелата с висмутом I на поверхности обуславливает использование висмута(III) в качестве модельного элемента.

Устойчивость цвета образцов. Во избежание какого-либо изменения цвета образцов вследствие возможного термического разложения для доведения их до воздушно-сухого состояния использовали комнатную температуру; образцы сушили непосредственно в реакционных колбах после тщательного промывания водой (на это потребовалось около 5 сут). Для образцов № 1 и № 2 (табл. 1) оптические характеристики не были получены, однако визуальное сравнение показало, что их окраска практически не отличается от окраски образцов № 3 и № 4 соответственно, что свидетельствует о малой изменяемо-

Т а б л и ц а 1

Исходные данные при получении окрашенных образцов

Номер образца	$V_{\text{Bi}_{\text{исх.}}}$, мл	$V(0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4)$, мл	$C_{\text{Bi}_{\text{исх.}}}$, мкг/мл	Примечание
1	–	–	–	силохром С-120 без сорбции
2	–	–	–	СХ-BisI без сорбции
3	0,00	15,00	0	контрольный опыт для С-120
3а	0,00	15,00	0	СХ-BisI без сорбции + ПАР
4	0,00	15,00	0	контрольный опыт для СХ-BisI
4а	0,00	15,00	0	силохром С-120 + СХ-Bis I + ПАР
5	0,15	14,85	0,87	силохром С-120 + СХ-Bis I
6	0,30	14,70	1,73	то же
6а	0,30	14,70	1,73	силохром С-120 + СХ-Bis I+ ПАР
7	0,45	14,55	2,60	см. 5
8	0,60	14,40	3,46	см. 5
9	0,75	14,25	4,33	см. 5
10	0,75	14,25	4,33	проверка воспроизводимости
11а	0,75	14,25	4,33	то же, что 9 или 10 + ПАР
12	0,90	14,10	5,19	см. 5
13	1,05	13,95	6,06	см. 5
14	1,20	13,80	6,92	см. 5
15	1,35	13,65	7,79	см. 5
16	1,50	13,50	8,65	см. 5
16а	1,50	13,50	8,65	см. 5 + ПАР

сти цвета модификатора и носителя при 40-минутном контакте в процессе сорбции с 0,5 М серной кислотой. Следует отметить, что ни рассеянный свет, ни присутствие влаги и кислорода воздуха не привели к видимым изменениям окраски образцов. После высушивания цвет их оставался практически неизменным в течение очень длительного времени при хранении в обычных условиях. Это свидетельствует о достаточной устойчивости цветных компонентов изучаемых систем даже на носителе с разви-

той поверхностью и дает основание предполагать, что при дальнейших исследованиях для высушивания подобных образцов можно применять повышенную температуру для сокращения продолжительности анализа.

Спектры диффузного отражения получены для образцов № 5, № 7 и № 9 с исходным содержанием соответственно 13,0; 38,9 и 64,9 мкг Bi(III) в 15 мл и для образцов № 3а, № 4а и № 6а, содержащих ПАР в интервале длин волн $\lambda = 380-$

Т а б л и ц а 2

Значения функции Кубелки–Мунка

λ , нм	380	400	420	440	460	480	500	520	540
$F(5)$	3,81	2,72	1,49	0,604	0,326	0,196	0,162	0,086	0,047
$F(7)$	3,68	2,74	1,71	0,987	0,693	0,469	0,382	0,202	0,094
$F(9)$	4,05	3,13	2,10	1,34	0,993	0,693	0,572	0,304	0,134

650 нм с шагом $\Delta\lambda = 10$ нм. В табл. 2 приведены значения функции Гуревича–Кубелки–Мунка (F) для образцов № 5, № 7 и № 9.

В образце № 5, содержащем небольшое количество комплекса, имеется достаточно свободного висмутата, что обуславливает его более сильное поглощение при 380–400 нм. Увеличение количества хелата на поверхности (образец № 7) повышает поглощение излучения в области 420–500 нм, что свидетельствует о нахождении в этой области максимума светопоглощения висмутата. Образец № 9 с наибольшим количеством висмутата ненамного сильнее поглощает в области 510–540 нм, чем № 5 и № 7, но заметно сильнее поглощает при $\lambda = 390$ –500 нм.

Изучен характер влияния исходного количества висмута ($c_{\text{Bi, исх}}$) на функцию Гуревича–Кубелки–Мунка (F) при 410–470 нм для образцов № 5, № 7 и № 9. Установлено, что для этих образцов (13,0; 38,9 и 64,9 мкг висмута в объеме 15 мл) функция $F = f(c_{\text{Bi, исх}})$ линейна при 430 и 440 нм и имеет следующий вид:

430 нм	$F_{430} = 0,0141c + 0,7789$
440 нм	$F_{440} = 0,0141c + 0,4270$

причем угол наклона обеих прямых одинаков, что соответствует молярному коэффициенту функции $F = 2,95 \cdot 10^6$ по ионам висмута и свидетельствует о принципиальной возможности сорбционно-спектроscopicкого определения висмута на сорбенте СХ–BisI методом СДО при этих длинах волн в указанном интервале линейности функции $F = f(c_{\text{Bi, исх}})$.

Согласно литературным данным, хелат $\text{Bi}(\text{BisI})_3$ в зависимости от формы существования в дисперсионной среде, природы последней и степени сольватации частиц может иметь максимум светопоглощения при разных длинах волн. Например, водные его суспензии, стабилизированные гуммиарабиком, глицерином или агар-агаром и пригодные для фотометрического определения, имеют максимум светопоглощения при 470 нм [18].

Для определения максимума светопоглощения комплексного соединения в системе СХ–120–BisI–Bi(III) рассчитаны разности функции Гуревича–Кубелки–Мунка для образцов № 9 и № 5 с разным ($\Delta c_{\text{Bi, исх}} = 52$ мкг/15 мл) его содержанием на поверхности при длинах волн диапазона: $\Delta F_{1\lambda} = F_{\lambda}(\text{№ 9}) - F_{\lambda}(\text{№ 5})$. Построение графика зависимости $\Delta F_{1\lambda} = f(\lambda)$ делает возможным получение ориентировочного спектра того соединения, по которому различаются образцы, т.е. в данном случае сорбированного хелата (висмутата висмута), а величина λ в экстремуме этой функции соответствует положению максимума светопоглощения этого вещества на сорбенте. График зависимости $\Delta F_{1\lambda} = f(\lambda)$ имеет максимум между 430 и 440 нм, что так же, как и факт линейности функции F в этой области, свидетельствует о нахождении здесь $\lambda_{\text{макс}}$ висмутата на поверхности сорбента СХ–BisI.

При изучении зависимости коэффициента диффузного отражения (R) от длины волны излучения (λ) также просматривается сильное поглощение излучения всеми образцами при 380–400 нм, что обусловлено избытком реагента на поверхности. В области 420–560 нм наблюдается довольно резкое снижение светопоглощения, причем образец № 5 с наибольшим количеством висмутата поглощает в этой области закономерно меньше, так как здесь сильнее поглощает хелат, а не сам реагент (висмутат I и его производные в зависимости от заместителей и используемого растворителя имеют максимум светопоглощения в интервале 325–350 нм [18]). Действительно, более насыщенный комплексом образец № 9 поглощает в этой области наиболее сильно. В области 600–650 нм образцы поглощают почти в равной степени, однако образец № 5 поглощает несколько больше, что может быть связано с меньшим поглощением висмутата по сравнению с исходным реагентом в данной области.

В пользу утверждения о положении $\lambda_{\text{макс}}$ висмутата на поверхности сорбента СХ–BisI вблизи 430 нм свидетельствует линейный характер концентрационной зависимости $R = f(c_{\text{Bi, исх}})$ при этой длине волны согласно уравнению

$$R_{430} = -0,001561c + 0,2914$$

с молярным коэффициентом по висмуту $3,26 \cdot 10^5$.

В целях повышения контрастности, в частности при визуальном детектировании, вызывает интерес применение какого-либо реагента-проявителя, образующего с определяемым компонентом соединение, окрашенное в иной цвет, чем комплекс с концентрирующим реагентом. Так, 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР), применяющийся как фотометрический реагент и металлохромный индикатор для определения висмута при pH 1–3 за счет образования с ним комплекса красного цвета ($\lambda_{\text{макс, RnBi}}$ 535 нм, $e_{\lambda, \text{RnBi}} = n \times 10^4$ [21]), для водных растворов $\lambda_{\text{макс HR}^-} = 415$ нм (pH 9,2) [6, 21], $\lambda_{\text{макс H}_2\text{R}} = 400$ нм (pH 5,5) [6], $\lambda_{\text{макс H}_3\text{R}^{++}} = 380$ нм (pH 1,0) [6], весьма интересен для изучения при возможном вытеснении висмута I из его комплекса с Bi(III) по обменной реакции лигандов. Для этого ряд образцов, в частности № 3а, № 4а и № 6а, дополнительно обрабатывали, как описано выше, раствором ПАР со значением pH 2,5, оптимальным для комплексообразования ПАР с Bi(III) [21]. Изучены зависимости функции Гуревича–Кубелки–Мунка от длины волны для образцов № 3а (СХ–ПАР), № 4а (СХ–BisI–ПАР) и № 6а (СХ–BisI–Bi(BisI)_x–ПАР).

Как установлено, зависимость функции Гуревича–Кубелки–Мунка от λ для образца № 3а проходит через максимум при 400 нм, что при близком расположении максимумов светопоглощения ПАР в растворе и на сиloxхроме согласуется с литературными данными [6] и свидетельствует о том, что реагент присутствует преимущественно в незаряженной форме (H_2R) в связи с отмыванием образцов дистиллированной водой. Меньшее его светопоглощение, чем у № 4а и № 6а в области 380–420 нм, обусловлено тем, что в № 3а, представляющем собой сиloxхром, обработанный раствором ПАР, отсутствует как висмут I, так и его комплекс с висмутом, а зависимость $F(3а) = f(\lambda)$ представляет собой спектр ПАР на сиloxхроме С-120. Большее его поглощение по сравнению с другими образцами при 440–540 нм обусловлено близостью $\lambda_{\text{макс ПАР}}$ и тем, что в этом образце сорбировалось значительно больше ПАР, так как иммобилизованный висмут I, а также висмутат Bi(III), имеющиеся в других образцах, по-видимому, сильно уменьшают незанятую поверхность носителя и таким образом способствуют весьма заметному снижению сорбции на них ПАР. Образец № 4а поглощает интенсивнее, чем № 6а при 390 нм, что свидетельствует о том, что на его поверхности

больше свободного висмута I, так как $\lambda_{\text{макс}}$ последнего находится в УФ-области. Сравнительно меньше этот образец поглощает в области 390–460 нм, что указывает на отсутствие в нем висмутата (в этой области находится его максимум). В спектре образца № 6а наблюдаются несколько большие значения функции F при 390–460 нм по сравнению с № 4а, что связывается с поглощением висмутата. Установлено, что в образцах № 4а и № 6а ПАР сорбировался в гораздо меньшей степени, чем в № 3а по причинам, указанным выше.

Зависимость коэффициента R от λ -излучения в длинноволновой части видимого спектра показывает для образца № 3а самое интенсивное отражение при 580–650 нм, что говорит о снижении поглощения ПАР. Образец № 4а, напротив, хуже других образцов отражает излучение в этой области длин волн, что, видимо, связано с поглощением свободного висмута I. Несколько лучшее отражение в этом диапазоне образцом № 6а связывается с уменьшением на его поверхности количества висмута I за счет частичного связывания в комплекс с висмутом(III), который меньше поглощает свет в этом диапазоне.

Как визуальное наблюдение, так и применение метода СДО показывает, что ПАР не вытесняет висмут I из его комплекса с висмутом(III), а только лишь частично сорбируется на поверхности образцов. Необходимо также отметить, что используемая нами методика обработки образцов раствором ПАР не дает возможности получить равное насыщение им за счет различной степени заселенности поверхности сиloxрома в различных образцах и вследствие частичной десорбции реагента при отмывании водой, наблюдаемой визуальное по некоторому окрашиванию промывных вод. Его интенсивная собственная окраска в значительной степени перекрывает окраску системы СХ–BisI–Bi(III). Это позволяет сделать вывод о непригодности ПАР для проявления концентрируемого висмута(III) в изучаемой системе. Однако иммобилизация ПАР на системе СХ–BisI–Bi(III) в образцах № 3а, № 4а и № 6а позволяет получить ценную информацию о спектрах висмута I и особенно его хелата с висмутом на поверхности системы. Для получения ориентировочных спектров были найдены следующие величины: $\Delta R_{2\lambda} = R_{\lambda}(\text{№ 3а}) - R_{\lambda}(\text{№ 6а})$; $\Delta R_{3\lambda} = R_{\lambda}(\text{№ 3а}) - R_{\lambda}(\text{№ 4а})$; $\Delta R_{4\lambda} = R_{\lambda}(\text{№ 4а}) - R_{\lambda}(\text{№ 6а})$; $\Delta F_{2\lambda} = F_{\lambda}(\text{№ 6а}) - F_{\lambda}(\text{№ 3а})$; $\Delta F_{3\lambda} = F_{\lambda}(\text{№ 4а}) - F_{\lambda}(\text{№ 3а})$ и $\Delta F_{4\lambda} = F_{\lambda}(\text{№ 6а}) - F_{\lambda}(\text{№ 4а})$ аналогично схеме для расчета $\Delta F_{1\lambda}$, описанной выше. Согласно исходным данным при получении образцов (табл. 1), зависимости $\Delta R_{2\lambda} = f(n)$ и $\Delta F_{2\lambda} = f(n)$ покажут приблизительный суммарный спектр

висмутола и его хелата, $\Delta R_{3\lambda} = f(\lambda)$ и $\Delta F_{3\lambda} = f(\lambda)$ – спектр реагента, а $\Delta R_{4\lambda} = f(\lambda)$ и $\Delta F_{4\lambda} = f(\lambda)$ – спектр комплекса $\text{Bi}(\text{BiSI})_x$ на твердой фазе. На рис. 1, 2 показаны графики функций $\Delta R_{n\lambda} = f(\lambda)$ и $\Delta F_{n\lambda} = f(\lambda)$ соответственно. Функции $\Delta R_{4\lambda} = f(\lambda)$ и $\Delta F_{4\lambda} = f(\lambda)$, отвечающие за поглощение висмутолата висмута, имеют явные экстремумы при 430 нм, что свидетельствует о наличии максимума светопоглощения этого хелата при данной длине волны. Причем для $\Delta F_{4\lambda}$ (рис. 2) наблюдается наложение этого максимума на еще один при 400 нм, соответствующий ПАР, что также подтверждает высказывание о трудности регулирования емкости по этому реагенту в рамках предложенной методики получения образцов.

Цветометрические характеристики получены и проанализированы для изучаемых образцов. Для каждого образца изучали зависимость характеристик цвета сорбата от концентрации висмута. Показаны возможные расхождения экспериментально найденных значений характеристик цвета на примере образцов № 9 и № 10 (для обоих $c_{\text{Bi,исх}} = 64,9$ мкг/15 мл). В табл. 3 приведены уравнения зависимостей цветометрических функций (f), включая F_λ и R_λ , от исходного количества (c) висмута(III) для интервалов их линейности (Δc), абсолютные значения молярных коэффициентов этих функций по

ионам висмута ($\left| \frac{\Delta f}{\Delta v_{\text{Bi}}} \right| = 2,0898 |k| \cdot 10^8$), а также величины достоверности аппроксимации (r^2). Как видно из табл. 3, величина r^2 , соответствующая уравнениям почти всех функций в интервале концентраций 0 – 26 мкг, отличается от единицы меньше, чем на 0.001, что свидетельствует об их близости к линейной зависимости. Цветометрические характеристики приведены в этой таблице в порядке убывания величины для $\Delta c \leq 26$ мкг, что дает ниже представленный ряд, показывающий степень влияния исходной концентрации $\text{Bi}(\text{III})$ на быстроту приращения той или иной функции цвета образцов:

$$G > Z > B \approx W > S \approx Y > T^* > X > L \approx \\ \approx A^* \gg F_{430}^* = F_{440}^* \gg R_{560}^* > R_{430}^* > R_{570}^* > \\ x > R_{420}^* > y > R_{580}^* > R_{590}^*$$

(* для значений Δc , отличных от 0–26 мкг, см. в табл. 3).

Видно, что концентрация висмута(III) в исходном растворе максимально влияет на желтизну (G), которая изменяется при $\Delta c \leq 26$ мкг на ~0,87 на каждый мкг определяемого металла.

При дальнейшем увеличении аргумента характерен явный перелом хода зависимостей большинства цветометрических функций. Подобное поведение требу-

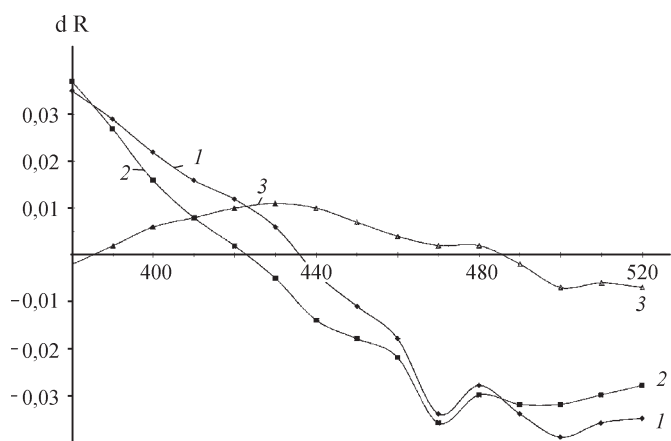


Рис. 1. Зависимость изменения коэффициента диффузного отражения от длины волны для образцов № 3а–6а (1), № 3а–4а (2) и № 4а–6а (3)

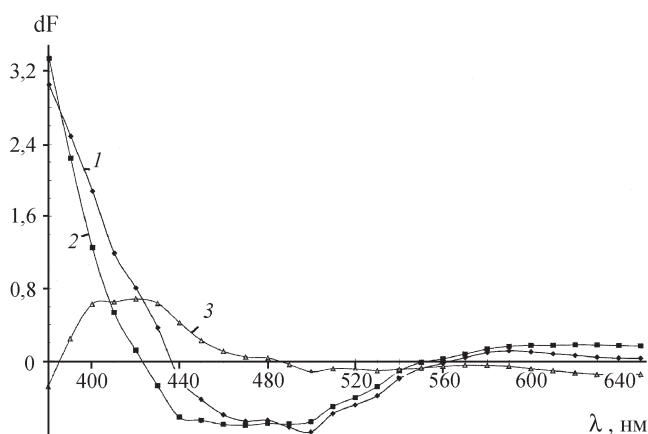


Рис. 2. Зависимость изменения функции Гуревича–Кубелки–Мунка от длины волны для образцов № 6а–3а (1), № 4а–3а (2) и № 6а–4а (3)

ет дальнейшего изучения и может быть связано с расходом в этой области наиболее доступного для комплексообразования модификатора на поверхности и снижением величины сорбции (R_s , %) висмута. Не имеет перелома в области 26 мкг висмута функция цветового тона (T), причем весьма интересно, что в этом интервале (13–39 мкг) она практически строго линейна ($r^2 = 0,9998$). Отсутствие висмута в исходном растворе (образец № 4, $c_{\text{Bi,исх}} = 0$ мкг) довольно сильно отклоняет соответствующую точку на графике от остальных, так как остающийся в этом случае неизменным исходный сорбент CX-BiSI отличается по длине волны основного цвета от следующего за ним образца (№ 5, $c_{\text{Bi,исх}} = 13$ мкг) ввиду появления окраски висмутолата и большой разности между ней и окраской исходного реагента

Т а б л и ц а 3

Уравнения линейной зависимости цветиметрических функций от количества висмута

f	$f(c) = kc + b$	Δc , мкг	$\left \frac{\Delta f}{\Delta v_{Bi}} \right \times 10^{-6}$ моль ⁻¹	r^2
G	$G = 0,8727c + 38,412$	0–26	182	0,9988
	$G = 0,3841c + 51,343$	26–91	80,3	0,9566
Z	$Z = -0,7804c + 60,618$	0–26	163	0,9979
	$Z = -0,2306c + 46,18$	26–91	48,2	0,9699
B	$B = 0,4512c + 25,248$	0–26	94,3	0,9999
	$B = 0,1494c + 33,371$	26–91	31,2	0,9077
W	$W = -0,4458c + 72,255$	0–26	93,2	0,9996
	$W = -0,1805c + 65,251$	26–91	37,7	0,9359
S	$S = 0,4062c + 26,447$	0–26	84,9	0,9994
	$S = 0,1581c + 33,066$	26–91	33,0	0,9116
Y	$Y = -0,4046c + 79,85$	0–26	84,6	0,9996
	$Y = -0,1753c + 74,079$	26–91	36,6	0,9774
T	$T = -0,3444c + 103,8$	13–39	72,0	0,9998
X	$X = -0,2938c + 74,31$	0–26	61,4	0,9997
	$X = -0,1008c + 69,553$	26–91	21,1	0,9436
L	$L = -0,1904c + 91,638$	0–26	39,8	0,9999
	$L = -0,09160c + 89,195$	26–91	19,1	0,9754
A	$A = 0,1734c - 7,6262$	0–91	36,2	0,9864
F_{430}	$F_{430} = 0,01410c + 0,7789$	13–65	2,95	0,9993
F_{440}	$F_{440} = 0,01408c + 0,427$	13–65	2,95	0,9992
R_{560}	$R_{560} = -0,001734c + 0,7885$	13–65	0,362	0,9866
R_{430}	$R_{430} = -0,001561c + 0,2914$	13–65	0,326	0,9937
R_{570}	$R_{570} = -0,001291c + 0,7939$	13–65	0,270	0,9909
x	$x = 0,001231c + 0,345$	0–26	0,257	1,0000
	$x = 0,0006347c + 0,36063$	26–91	0,133	0,9518
R_{420}	$R_{420} = -0,0008479c + 0,222$	13–65	0,177	0,9940
y	$y = 0,0008077c + 0,37083$	0–26	0,169	0,9992
	$y = 0,0001734c + 0,38800$	26–91	0,0362	0,8504
R_{580}	$R_{580} = -0,0007129c + 0,7998$	13–65	0,150	0,9977
R_{590}	$R_{590} = -0,0004239c + 0,7912$	13–65	0,0886	0,9971

по положению максимума светопоглощения. Дальнейшее увеличение количества висмута в сорбате способствует уже не появлению, а лишь наращиванию окраски хелата, что, видимо, обуславливает сложную, близкую к логарифмической зависимость функции T в интервале $\Delta c = 0-91$ мкг. При содержании 26–91 мкг висмута у большинства функций снова наблюдается линейный ход зависимости от концентрации, однако с гораздо меньшими величинами и r^2 аппроксимирующих прямых, чем до достижения перелома. Но в отличие от многих других функция A не претерпевает перелома и является близкой к линейной на всем интервале $\Delta c = 0-91$ мкг висмута. Такое разнообразное поведение цветотметрических функций в данном случае свидетельствует о сложных нелинейных связях многих из них между собой, как было высказано ранее [22].

В области больших исходных количеств висмута (90–130 мкг) все цветотметрические функции выходят на плато (практически параллельно оси концентраций) с малой зависимостью от дальнейшего из-

менения аргумента ($c_{\text{Вi исх}}$). Это связано либо с практически полным насыщением свободных реакционных центров реагента на поверхности сорбента, либо с пределом сорбции комплекса $\text{Bi}(\text{BisI})_x$ на модифицированном силихроме, свидетельствующим о достижении точки насыщения (ТН) исследуемого сорбента CX-BisI по висмуту(III). Это состояние системы CX-BisI-Bi(III) при исходной массе висмута(III) более 300 мкг на 1 г (сорбента) можно охарактеризовать концентрационными параметрами и цветотметрическими функциями, приведенными в табл. 4 в сравнении с аналогичными характеристиками для исходного сорбента CX-BisI , систем CX-ПАР и CX-BisI-ПАР , а также образца № 16а, где ПАР использовался в качестве реагента-проявителя.

Как и данные СДО, анализ цветотметрических характеристик показывает, что ПАР сорбируется исходным силихромом закономерно лучше, чем модифицированным. Окраска ПАР на сорбенте более насыщена, чем висмутуола I и его комплекса с висмутом(III), что наблюдается визуально и выражается цветотметрически, однако понятно, что ПАР

Т а б л и ц а 4

Значения цветотметрических функций в ТН и исходном сорбенте в сравнении с аналогичными случаями при использовании ПАР

f	Для “CX-ПАР” (№ 3а)	Для “CX-BisI” (№ 4)	Для “CX-BisI-ПАР” (№ 4а)	В ТН для “CX-BisI- Bi(III)” (№ 16)	Для “CX-BisI- Bi(III)-ПАР” (№ 16а)
$c_{\text{Вi исх}}$	0	0	0	130 мкг / 15 мл	130 мкг / 15 мл
G	94,11	38,18	76,40	88,84	96,27
Z	14,48	60,89	16,41	24,94	12,24
B	35,23	25,22	29,28	46,51	33,68
W	45,75	72,19	50,50	48,29	43,66
S	38,78	26,52	30,56	47,71	37,58
Y	30,48	79,91	29,32	56,79	25,98
T	65,25	108,0	73,27	77,07	63,62
X	34,40	74,27	31,09	60,07	29,68
L	62,06	91,65	61,06	80,06	58,02
A	16,20	-8,20	8,77	10,62	16,66
x	0,433	0,345	0,404	0,423	0,437
y	0,384	0,371	0,381	0,400	0,382

не вытесняет висмут из висмутолата даже в оптимальных для этого условиях (рН 2–3). Это подтверждает неэффективность использования данного реагента для “проявления” висмута, сконцентрированного на сорбенте СХ-BisI, однако позволяет выявить характеристики, на изменение которых мак-

симально влияет тот или иной окрашенный компонент изучаемой системы. Так, присутствие висмутолата висмута(III) более заметно влияет на изменение функций B , S , y , W , x . Присутствие висмутолата висмута I влияет на изменение функции y , а ПАР – на G , Z , Y , T , X , L , A (табл. 4).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 05-03-32337).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М., 2002.
2. Иванов В.М., Кузнецова О.В. // Усп. хим. 2001. **70**. С. 411.
3. Шишкин Ю.Л., Дмитриенко С.Г., Медведева О.М., Бадакова С.А., Пяткова Л.Н. // ЖАХ. 2004. **59**. С. 119.
4. Черушова Н.В., Ерофеев В.Т., Афонин В.В., Касимкина М.М., Степанов С.А., Митина Е.А. // Наука и инновации в Республике Мордовия: Материалы IV респ. науч.-практ. конф. Саранск, 22–24 дек. 2004 г. Саранск, 2005. С. 565.
5. Морозко С.А., Иванов В.М., Сабри Массуд Азриби // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1996. **37**. С. 253.
6. Морозко С.А., Иванов В.М. // ЖАХ. 1996. **51**. С. 631.
7. Иванов В.М., Морозко С.А. // ЖАХ. 1996. **51**. С. 1083.
8. Морозко С.А., Иванов В.М. // ЖАХ. 1995. **50**. С. 629.
9. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. М., 1986.
10. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М., 1984.
11. Дьяченко Н.А., Ищенко В.Б., Трофимчук А.К., Сахно А.Г. // ЖАХ. 2000. **55**. С. 947.
12. Дьяченко Н.А., Трофимчук А.К., Вовк М.В., Сухан В.В. // Укр. хим. журн. 1992. **58**. С. 962.
13. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К., Андрианова Е.Б., Легенчук А.В. // ЖАХ. 2003. **58**. С. 691.
14. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. // ЖАХ. 2003. **58**. С. 692.
15. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. // ЖАХ. 2000. **55**. С. 280.
16. Иванов В.М., Полянский Р.А., Седова А.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2005. **46**. С. 61.
17. Мухина З.С., Котова Г.С., Кузьмичева Р.А. // ЖАХ. 1965. **20**. С. 785.
18. Бусев А.И., Симонова Л.Н., Гапонюк Э.И. // ЖАХ. 1968. **23**. С. 59.
19. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., 1970.
20. Иванов А.В., Фигуровская В.Н., Иванов В.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1992. **33**. С. 570.
21. Иванов В.М. // ЖАХ. 1976. **31**. С. 993.
22. Иванов В.М., Ермакова Н.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. **41**. С. 174.

Поступила в редакцию 20.10.05

BISMUTHOL I IMMOBILIZED ON SILICAGEL AS A REAGENT FOR SORPTION-OPTICAL DETERMINATION OF BISMUTH (III)

V.M. Ivanov, R.A. Polyanskov

(Division of Analytical Chemistry)

By impregnation of bismuthol I on silochrom S-120 is received sorbent (sC-BisI) for concentration of bismuth in a static mode from 0.5 M on a sulfuric acid of solutions. The opportunity of application of PAR is investigated at pH 2–3 for amplification (strengthening) colouring sorbates at the expense of reaction of an ligands exchange. The basic opportunity sorbtionic-optical determination of 13–65 μg wismuth in volume 15 ml is shown. The analysis of the tsvetometric (colourimetric) characteristics of sorbates has shown presence step of sorption wismuth(III) in researched system. Capacity of sorbent sC-BisI on bismuth(III) makes 270 μg on 1 g sorbent. From tsvetometric characteristics of complex sorbent the yellowness is maximal: molar coefficient of function on wismuth is equal $1,82 \cdot 10^8$ for concentration bismuth less then 26 μg in 15 ml of a solution.