

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.4:54.412.2:541.49

ОПТИЧЕСКИЕ И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИММОБИЛИЗОВАННОГО 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)РЕЗОРЦИНАТА ИНДИЯ

В.М. Иванов, Н.И. Ершова

(кафедра аналитической химии)

Найдены оптимальные условия сорбции ионов индия на 4-(2-пиридилазо)резорцине (ПАР), иммобилизованном на силихроме С-120 (СХ-ПАР). Оптические характеристики комплексов в растворах и на сорбенте и область рН сорбции практически совпадают для изменения функции Гуревича – Кубелки – Мунка и цветовых характеристик (светлоты, координат цвета, насыщенности, цветового тона). Установлена линейная зависимость изменений этих величин от содержания индия в диапазоне 1 – 8 мкг. Показана возможность концентрирования индия в 0,3 г силикагеля из водного раствора объемом 200 мл с коэффициентом абсолютного концентрирования 600.

Гетероциклические азотсодержащие азосоединения широко используются в фотометрических методах анализа. В последнее время эти реагенты стали применяться также и в сравнительно новых методах – спектроскопии диффузного отражения (СДО) и цветометрии при создании высокочувствительных и селективных тест-методов [1–4]. Ранее [5] нами была показана возможность концентрирования и определения этими методами микроколичеств индия с помощью 1-2-(пиридилазо)-2-нафтола (ПАН), иммобилизованного на силикагеле (предел обнаружения 0,08 мкг/мл). Для увеличения чувствительности определения представлялось целесообразным изучение комплексообразования с индием в условиях твердой фазы другого представителя этого класса соединений – 4-(2-пиридилазо)резорцина.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности концентрирования индия сорбцией на модифицированном ПАР силикагеле и определения его в фазе сорбента прямыми методами СДО и цветометрии.

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. Все реагенты имели квалификацию “х.ч.” или “ч.д.а.”, раствор индия готовили растворением точной навески металла в HCl. Использовали $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор ПАР (“Реанал”, Венгрия) в бидистилляте. В качестве сорбента применяли макропористый кремнезем Силохром С-120 (фракция 200 – 350 мкм, объем пор 1,22 – 1,44 см³/г, $S_{уд} = 120$ м²/г, диаметр пор 40 – 45 нм). Сорбент с иммобилизованным на силихроме ПАР (СХ-ПАР) содержал $\sim 6 \cdot 10^{-6}$ моль/г ПАР.

Кислотность среды создавали растворами CH₃COOH,

HCl и NaOH и контролировали стеклянным электродом на универсальном иономере “ЭВ-74”. Спектры пропускания и диффузного отражения, а также цветометрические характеристики измеряли на фотоэлектроколориметре “Спектротон” (Чирчикское ОКБА).

Методика. При изучении сорбции комплексных соединений индия в градуированные пробирки емкостью 25 мл с пришлифованными пробками вносили по 0,3 г модифицированного силикагеля СХ- ПАР, 5 мл буферного раствора, раствор индия и разбавляли до 15 мл бидистиллятом. Полученные растворы встряхивали в течение времени, необходимого для достижения равновесия. Затем раствор с сорбентом переносили на фильтр в воронке Бюхнера, отсасывали жидкость, мокрый концентрат переносили в кювету для твердых образцов и, не высушивая, измеряли коэффициент диффузного отражения (R) относительно образца контрольного опыта. Функцию Гуревича – Кубелки – Мунка F и ее изменение ΔF рассчитывали, как рекомендовано в работах [2, 3].

Результаты и обсуждение

Оптические характеристики комплексов индия. Ионы индия взаимодействуют с ПАР в водных растворах при рН 3,5 – 8,0 с образованием комплексных соединений с соотношением In : ПАР = 1 : 2 [6 – 9] и 1:1 [10, 11]. На рис.1 приведены спектры диффузного отражения сорбата реагента (кривая 1) и комплекса индия (кривая 4), а также спектры поглощения их растворов (кривые 2 и 3 соответственно). Видно, что максимумы поглощения и диффузного отражения полностью совпадают: 410 нм для реагента и 510 нм для комплекса, что находится в соот-

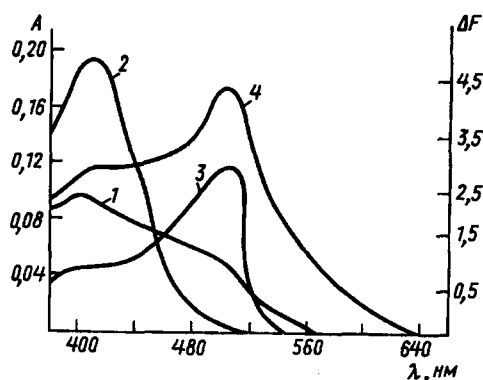


Рис.1. Спектры диффузного отражения (1, 4) и светопоглощения (2, 3) ПАА (1, 2) и его комплексов с индием (3, 4)

ветствии с литературными данными о тождественности процессов комплексообразования в растворах и в твердой фазе [1 – 5].

Влияние кислотности на изменение функций ΔF , ΔL , A , B , S и T , характеризующих сорбцию индия СХ-ПАА, показано на рис.2. Видно, что изменение всех функций проходит через экстремум в области рН 4,5 – 4,8. При этом в соответствии с теорией цветности увеличение светлоты соответствует уменьшению насыщенности [12]. По литературным данным оптимальной областью рН комплексообразования индия с ПАА являются: 3,5 – 4,5 [8], 3,5 – 8,0 [9], 6,5 – 8,5 [6, 11]. Таким образом, в водных растворах область оптимальных значений рН намного шире, чем при сорбции на поверхности. Так же, как и в случае с ПАА, на комплексообразование индия в фазе носителя влияют стерически различные факторы [5], благоприятное для сорбции сочетание которых, очевидно, складывается только в очень узкой области рН, что и отражается на экспериментальных данных. Окраска сорбатов в сухом состоянии более устойчива, чем при комплексообразовании с ПАА, однако влажные образцы имеют большую яркость, поэтому все оптические и цветометрические характеристики сорбатов измеряли во влажном состоянии.

Время установления равновесия изучали в интервале от 30 с до 5 мин. Установлено, что для достижения равновесия достаточно трехминутного контакта фаз. Результаты исследования приведены ниже.

Время, мин	0,5	1	2	4	5
ΔF	1.1	1.47	1.96	2.00	1.99

Все последующие исследования, за исключением специально оговоренных, проводили при оптимальном (3 мин) времени встряхивания.

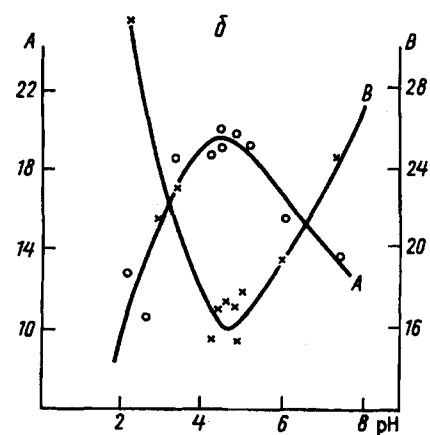
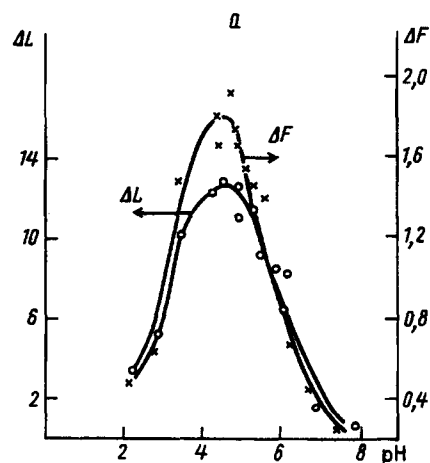


Рис.2. Влияние рН на изменение функций: а – ΔF , ΔL , б – A , B , в – S , T для сорбатов индия на СХ-ПАА (8 мкг In, объем водной фазы 15 мл, емкость СХ-ПАА $6 \cdot 10^{-6}$ моль/г, навеска СХ-ПАА 0,3 г)

Влияние объема водной фазы на полноту сорбции изучали для объемов водной фазы 25, 50, 100, 200 мл. Для гарантии достижения равновесия пробы объемом 50 – 200 мл контакт с сорбентом осуществляли в течение 30 мин. Параллельно для каждой пробы проводили контрольный опыт с тем же объемом водной фазы и с тем же временем контакта фаз. Данные по влиянию объема водной фазы на полноту сорбции 4 мкг индия при рН 4,7 приведены ниже.

V, мл	25	50	100	200
ΔF^{640}	0.90	0.85	0.80	0.72

Видно, что при увеличении объема сорбция индия незначительно снижается, однако даже для пробы объемом 200 мл на 0,3 г модифицированного силикагеля концентрируется 80 % от взятого количества индия (4 мкг). Коэффициент абсолютного концентрирования в этом случае равен 600.

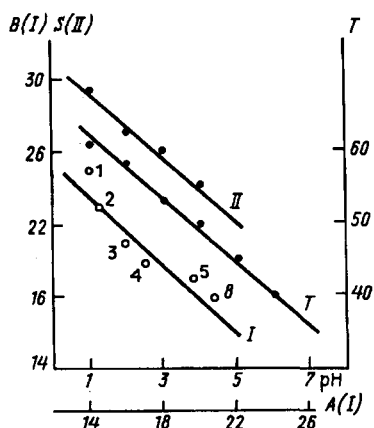


Рис.3. Изменение цветовых характеристик сорбата в различных координатах в зависимости от содержания индия в водной фазе. Концентрация индия в мкг указана на точках

Градуировочные графики. При изучении сорбции ионов индия на СХ-ПАР установлено, что цветовое различие комплексов по светлоте (ΔL) имеет область линейности в том же диапазоне концентраций, что и функция ΔF (1 – 8 мкг). Уравнения градуировочных графиков имеют вид (в скобках приведены значения s_r для 6 мкг индия, $n = 5$)

$$\Delta F^{510} = 0,26 c_{in} + 0,28 (0,15),$$

$$\Delta L = 1,39 c_{in} + 1,34 (0,09).$$

Уравнения градуировочных графиков для определения индия с ПАН имеют вид [5]

$$\Delta F^{550} = 0,02 c_{in} + 0,03 (0,16),$$

$$\Delta L = 0,57 c_{in} + 0,53 (0,11).$$

Следовательно, чувствительность определения индия с ПАР по светлоте в 2 раза, а по диффузному отражению в 9 раз превышает чувствительность определения с ПАН, что находится в соответствии с данными по комплексообразованию в растворах, согласно которым ПАР является более чувствительным реагентом на индий, чем ПАН. Действительно, молярный коэффициент поглощения комплекса индия с ПАН составляет $1,87 \cdot 10^4$ [11], а комплекса с ПАР – $8,64 \cdot 10^4$ [6,7]; $9,67 \cdot 10^4$ [10]; $3,27 \cdot 10^4$ [11]. При более высоких концентрациях индия линейность нарушается, и при содержании 100 – 120 мкг индия сигнал (R) достигает минимального, а ΔF максимального значения, выходящего на плато.

[In], мкг	20	40	80	120	160
ΔF^{550}	1.57	1.67	1.97	2.07	2.07

Соотношение компонентов In : ПАР на пороге насыщения составляет 1 : 2,1. Цветовые характеристики комплекса в координатах $[A, B]$ и $[S, T]$ (рис. 3) также линейно зависят от содержания индия в том же интервале концентраций (1 – 8 мкг).

Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования хорошо растворимого в водных растворах гетероциклического азосоединения – 4-(2-пиридилазо)резорцина для концентрирования индия на модифицированных носителях. Коэффициент абсолютного концентрирования и чувствительность реакции с ПАР, иммобилизованном на силикагеле выше, чем при использовании ПАН. Для определения индия в виде более устойчивого и ярче окрашенного 4-(2-пиридилазо)резорцината можно использовать (как и в случае с ПАН) оптические (диффузное отражение) и цветометрические характеристики. При этом, как уже указывалось [2, 5], использование цветометрических характеристик, в частности светлоты L , предпочтительнее оптических, поскольку их зависимость от концентрации индия обладает большей чувствительностью и воспроизводимостью. Чувствительность реакции можно повысить, используя метильные и бромпроизводные ПАР (в скобках приведены молярные коэффициенты поглощения и pH_{opt}) [13]: 4- CH_3 -ПАР ($4,46 \cdot 10^4$; 6,5 – 8,0); 5- CH_3 -ПАР ($3,87 \cdot 10^4$; 6,0 – 8,0); 5-Br-ПАР ($5,06 \cdot 10^4$; 5,5 – 7,0). Важно отметить, что соотношение в комплексах индия к этим реагентам в растворах 1 : 3, т.е. при комплексообразовании в растворах и в фазе сорбента должны наблюдаться различия.

Еще больший интерес может представлять 5-Br-производное пиридина и *m*-диэтиламинофенола – 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенол (5-бром-ПААФ) как самый чувствительный из известных гетероциклических азосоединений [14].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 96-03-32371 а/250.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Иванов В.М., Морозко С.А., Золотов Ю.А. // ЖАХ. 1993. 48. № 8. С. 1389.
- Иванов В.М., Морозко С.А., Качин С.В. // ЖАХ. 1994. 49. № 8. С.857.
- Морозко С.А., Иванов В.М. // ЖАХ. 1995. 50. № 6. С.629.
- Иванов В.М., Морозко С.А., Сабри Массуд // ЖАХ. 1995. 50. № 12. С.1280.
- Иванов В.М., Ершова Н.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1997. 38. С. 396.
- Хагивара К., Мураки И. // Bull. Govt. Industr. Res. Inst. Osaka. 1962. 13. P.142. РЖХим.1963.19Г50.
- Хагивара К., Мураки И. // Jap. Analyst. 1961. 10. P. 1022. РЖХим. 1962. 11Д87.
- Dwivedi C.D., Munshi K.N., Dey A.K. // Chemist-Analyst. 1966. 55. P. 13.
- Dwivedi C.D., Munshi K.N., Dey A.K. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. 28. P. 245.
- Hnilickova M., Sommer L. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1964. 29. P. 1424.
- Бусев А.И., Иванов В.М. // Изв. вузов. Химия и хим.технология. 1962. 5. № 2. С.202.
- Джадд Д., Вышецки Г. Цвет в науке и технике. М., 1978.
- Бусев А. И., Иванов В.М., Хлыбова Н.С.// ЖАХ.1967. 22. № 4. С. 547.
- Иванов В.М. // ЖАХ. 1991. 46. № 4. С. 645.