

МІНІСТЕРСТВО ВИЩОЇ ОСВІТИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

НАДЕЖОВА ОКСАНА КРИЇВНА

КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ
АЛЕМІНІЮ І КОБАЛЬТУ У ПИТНІЙ ТА ПРИРОДНИХ ВОДАХ
З ВИКОРИСТАННЯМ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ ЧЕТВЕРТИННИХ
АМОНІЙНИХ СОЛЕЙ.

02.00.02 - аналітична хімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового
ступеня кандидата хімічних наук

Київ - 1992

076 26.560
Робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Київського
університету ім.Тараса Шевченка.

Науковий керівник:
кандидат хімічних наук,
доцент

Л.І.Савранський

Офіційні опоненти:
доктор хімічних наук,
професор
кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник

В.В.Лукачина

А.І.Самчук

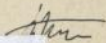
Провідна установа:
Одеський фізико-хімічний інститут АН України.

Захист відбудеться "25" січня 1993р о 14^а годині
на засіданні спеціалізованої ради К.068.18.12 при Київському
університеті ім.Тараса Шевченка /252017, м. Київ, Володимир-
ська,64/.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці
Київського університету.

Автореферат розісланий "15" грудня 1992р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради,
к.х.н., доцент



В.Ф.Горlach

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00816994 (.)

АНБ ім. В. Стефаніка
АН УРСР

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Проблема забруднення об'єктів навколишнього середовища, зокрема природних вод набуває в останній час первочергового значення через реальну загрозу здоров'ю людини. У зв'язку з цим на перший план виступає питання контролю якості природних та питних вод. Розвиток наукових доробок в зазначеному напрямку виявляє ряд перспективних шляхів вирішення проблеми, зокрема концентрування мікрокомпонентів вод з їх наступним визначенням у фазі концентрату, а також пошук високочутливих методів прямого визначення мікрокомпонентів.

Аналіз можна здійснювати із використанням складних високочутливих приладів, які мають високу вартість та обмежено досяжні для більшості аналітичних лабораторій, а також за допомогою спрощених методів аналізу, що базуються на доступному обладнанні та не передбачають використання екзотичних реагентів. Останнє більш актуальне у плані підвищення якості масового контролю вод.

У цьому зв'язку важливо виділити сорбційні та екстракційні методи концентрування з наступним визначенням елементів у фазі концентрату за допомогою доступного спектрофотометричного методу контролю, а також можливість модифікації реагентів, що використовуються при аналізі елементів, зокрема за допомогою міцел поверхнево-активних речовин / ПАР /, які дозволяють багаторазово посилювати аналітичний сигнал, а саме: оптичні характеристики системи.

Активними компонентами згаданих методів концентрування та визначення є четвертинні амонійні солі / ЧАС /, що широко застосовуються в аналітичній практиці як ефективні екстрагенти, модифікатори поверхні сорбентів, а також як реагенти, котрим притаманні "посилюючі ефекти", якщо вони мають властивості ПАР.

Таким чином, використання високомолекулярних ЧАС дає можливість впровадити два типи аналітичних реакцій, що важливі при визначенні мікроелементів у водах: взаємодію у середовищі міцел ПАР, а також використання ЧАС як універсальних реагентів при модифікації сорбентів та екстракційному концентруванні мікроелементів.

Основними об'єктами дослідження були іони алюмінію та кобальту, які потребують ретельного контролю при аналізі вод та об'єктів навколишнього середовища, завдяки своїй високій біологічній активності.

У той же час, контроль за вмістом цих елементів ускладнений непевністю аналітичного сигналу при визначенні алюмінію та необхідністю багаторазового концентрування кобальту через його низький вміст у воді.

Дисертація є частиною госпбюджетної теми № 47 "Створення нових високоефективних методів виділення, концентрування та визначення неорганічних та органічних речовин у природних та промислових об'єктах", що виконується у відповідності з наказом Мінвузу України № 78 від 21.03.91 р.

Мету та задачі роботи складала: вивчення екстракційних, сорбційних та спектрофотометричних характеристик систем, що включають високомолекулярні ЧАС, ПАР різної природи, а також комплексоутворюючі агенти, з метою підвищення надійності аналітичного сигналу при визначенні мікрокількостей алюмінію та кобальту у воді.

Для досягнення поставленої мети нами вважалося за необхідне: дослідити умови взаємодії алюмінію з перспективним аналітичним реагентом ряду фенолкарбонових кислот - хромазуолом С у присутності суміші ПАР катіонного та неіоногенного типу, розглянути фактори, що обумовлюють оптимальне покращення хіміко-аналітичних характеристик реакції. З'ясувати можливість використання високомолекулярної аміночвертинної солі йодиду дидециламіноетил- β -тридециламонію /ДДАТД/ як ефективного екстрагенту, а також модифікатора поверхні силікагелю для розробки селективного сорбційно-фотометричного методу визначення кобальту у воді у вигляді тетратиціанату та групового концентрування важких металів, що входять до складу води. Вивчити можливість використання інертного хелату Со /III/ - ПАІІ для високоселективного сорбційного концентрування кобальту.

Розробити нові вибірккові високочутливі та експресні методи прямого визначення алюмінію та кобальту з метою вирішення актуальних практичних завдань аналізу вод.

Наукова новизна роботи: досліджені умови підвищення спектрофотометричних характеристик практично важливої реакції алюмінію з хромазуолом С шляхом її виконання у присутності суміші катіонного та неіоногенного ПАР. Показана перспективність такого прийому. Зроблені узагальнення з приводу природи взаємодії та перспектив подальших розробок.

Показана перспективність використання ДДАТД як екстракційного реагенту, що дозволяє застосовувати екологічно безпечні екстрагенти - насичені алифатичні вуглеводні для проведення концентрування. Розроблено простий метод специфічної адсорбційної модифікації силікагелю за допомогою ДДАТД та подальше його використання для групового або індивідуального концентрування металів у вигляді їх тіоціанатних адидокомплексів. Проведено порівняльну оцінку процесів сорбції та екстракції.

Показана важлива роль хімічної взаємодії модифікатора та носія за

допомогою спектроскопічних методів, що обумовлює значну вибірковість обраних систем.

Визначено умови селективного концентрування кобальту у вигляді хелату $\text{Co}/\text{ПАН}^{\dagger}$ немодифікованим силікагелем з подальшим спектрофотометричним або хемілюмінесцентним /ХЛ/ визначенням кобальту на рівні $\mu\text{кг}$, нг в літрі.

Практичне значення роботи. Розроблено комплекс методик визначення алмінію у питній та природних водах на рівні $0,002 \mu\text{кг}/\text{мл}$. Вибірковість забезпечується введенням маскуючих агентів - хлориду гідроксиламіну та 1,10-фенантроліну. Визначення виконується спектрофотометричним методом, а також в автоматичному режимі з використанням точного аналізатора із СПФ детектором.

Метод випробуваний у трьох контрольно-аналітичних лабораторіях прикладного профілю.

Розроблено ряд методів визначення у водах кобальту сорбційно-фотометричним та сорбційно-ХЛ методами на рівні $\mu\text{кг}$, $\text{нг}/\text{л}$.

На один з них отримано позитивне рішення на видачу патенту.

Виконано тестування кобальту у воді на рівні $\mu\text{кг}/\text{л}$ за допомогою модифікованого силікагелю.

На захист вносяться:

1. Результати визначення умов взаємодії алмінію з хромазуолом С у розчинах суміші ПАР катіонної та неіоногенної природи. Вивчення хімізму взаємодії.
2. Спосіб модифікації силікагелю високомолекулярною четвертинною сіллю- йодидом дидециламіноетил- β -тридециламонію, вивчення основних хіміко-аналітичних параметрів реакції модифікованого силікагелю з тіоціанатними комплексами кобальту та деяких інших металів, що містяться у воді з метою концентрування і визначення.
3. Вивчення екстракції аналогічних систем з використанням нетоксичного ефективного екстрагенту - гептану. Співставлення екстракційного та сорбційного методів концентрування.
4. Пошуки підвищення ефективності сорбційного концентрування мікрокількостей кобальту у вигляді хелату з ПАН із наступним визначенням металу спектрофотометричними або ХЛ методами.
5. Методики концентрування та визначення мікрокількостей алмінію, кобальту та деяких інших металів у воді.

Апробація роботи: Результати досліджень заслухані та обговорені на Всесоюзній конференції з екстракції /м.Адлер, 1991 р., 25-29.10/, Регіонній конференції "Хімія північного Кавказу-народному господарству" /м.Нальчик, 1991 р., 24-28.09./, Республіканській конференції з неорганічної хімії /м.Ужгород, 1992 р., 22-25.09./, Міжнародній конференції

ції з рідинної екстракції органічних сполук/ м.Воронеж, 1992, вересень/ на засіданні координаційної Ради АН України /лютий 1992 р., Київ/, а також на наукових семінарах кафедри аналітичної хімії/червень та листопад 1992 р./

Цитування: матеріали дисертації викладені у 5^{ти} статтях, 1 патенті та 4^х тезах доповідей.

Структура та об'єм роботи. Робота складається з вступу, огляду літератури, п'яти розділів експериментальної частини, висновків, списку літератури та додатку. Робота викладена на 164 стор. машинописного тексту, включає 34 таблиці та 37 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

Перший розділ містить огляд літератури по темі дослідження. У ньому розглянуті основні проблеми та напрямки розвитку методів контролю питної води та поверхневих вод на вміст мікрокількостей металів. Більш детально розглянуті аспекти покращення прямого визначення та сорбційного концентрування металів шляхом вибору сорбенту та його модифікатора і виконання індикації у фазі сорбенту.

У другому розділі наведені характеристики реагентів, приладів, що використані у роботі, а також методики виконання експерименту.

Реакція алюмінію з хромазуролом С у присутності суміші катіонного та неіоногенного ПАР.

Проблема контролю вмісту алюмінію у воді ускладнюється низькою чутливістю багатьох фізичних та фізико-хімічних методів визначення, а також ненадійністю аналітичного сигналу при спектрофотометричному визначенні внаслідок утворення колоїдних розчинів, що зникає відтворення визначень.

Одними з кращих спектрофотометричних реагентів на алюміній є реагенти ряду фенолкарбонових кислот, зокрема хромазурол С /ХАЗ/. Модифікація цього реагенту за допомогою катіонного чи неіоногенного ПАР значно підвищує ефективність хелатоутворення. В той же час використання систем АІ-ХАЗ-ПАР вимагає жорсткого контролю концентраційних умов через конкурентну дію ПАР по відношенню до металу, обмеженої області оптимального значення рН, а також значну залежність оптичних характеристик систем від умов взаємодії.

Подальші дослідження показали, що відзначені вади можливо значною мірою усунути при використанні суміші ПАР різної природи, зокрема к- та н-ПАР, про що свідчать і дані літератури. При використанні таких систем оптимально поєднується електростатична взаємодія реагенту/ХАЗ/ з к-ПАР та специфічна сольватація сполук міцелами н-ПАР.

Основні дослідження виконували з такими загально живлячими ПАР

як цетилпіридині хлорид /ЦП/ та оксетилюваний ефір алкілфенолу /ОН-ІО/. Було знайдено, що суміш ЦП та ОН-ІО стабілізує спектрофотометричні характеристики системи АІ-ХАЗ та підвищує чутливість реакції Рис.1./.

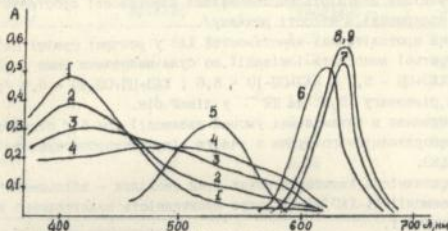


Рис.1. Спектри поглинання ХАЗ/І-4/ та його комплексів з алюмінієм /5-9/ у відсутності /1-5/ та присутності ПАР: ЦП/2,6/; ОН-ІО/3,7/ та суміші ЦП і ОН-ІО/4,8,9/. С, моль/л: ЦП- $2,4 \cdot 10^{-4}$ /2,6/, $6 \cdot 10^{-5}$ /4,8,9/, ОН-ІО- 10^{-3} /3,7,9/, $4 \cdot 10^{-4}$ /4,8/; АІ- $7,4 \cdot 10^{-6}$, ХАЗ- $8 \cdot 10^{-5}$ рН=6.

зменшується кількість необхідних реагентів, зокрема ЦП, що усуває можливість його конкурентного впливу по відношенню до АІ; розширюється область оптимальної кислотності розчинів.

У таблиці I наведені основні порівняльні характеристики систем з індивідуальними ПАР та у присутності їх суміші, що ілюструють відзначені особливості.

Таблиця I.

характеристики комплексів, що утворюються в системі АІ-ХАЗ-ПАР. С, моль/л: АІ- $7,4 \cdot 10^{-6}$, ХАЗ- $8 \cdot 10^{-5}$, ЦП- $2,4 \cdot 10^{-4}$, ОН-ІО- $4 \cdot 10^{-4}$; суміш ПАР: ЦП- $6 \cdot 10^{-5}$, ОН-ІО- $4 \cdot 10^{-4}$.

компоненти реакції	Стехіометрія АІ:ХАЗ	рН опт.	λ_{\max} , нм	E_{\max} $\cdot 10^{-4}$	$K_{\text{ривн.}}$ $\cdot 10^{-15}$
АІ-ХАЗ	1:1	5,5-5,8	545	5,3	-
АІ-ХАЗ-ЦП	1:3	5,5-6,0	620	12	0,46
АІ-ХАЗ-ОН-ІО	1:3	6,9-7,1	640	13	2,20
АІ-ХАЗ-ЦП-ОН-ІО	1:3	5,0-7,0	640	15	64

співставлення отриманих та літературних даних дозволяє виділити

фактори, що обумовляють особливості реакції.

1. Утворення змішаних міцел катіонного та неіоногенного ПАР /С к-ПАР нижче, С н-ПАР вище ККМ/, що мають більші розміри, вищу солубілізаційну здатність та специфічні властивості (субстрату ядра /зміна полярності, в'язкості розчину/.
2. Зміна протолітичних властивостей ХАЗ у розчині суміші ПАР, зокрема, третьої константи іонізації, що була визначена нами / pK_3 : ХАЗ-4,7; ХАЗ+Ш - 5,2; ХАЗ+ОП-ІО - 5,6; ХАЗ+Ш+ОП-ІО - 5,9 /; це зміщує рівновагу $H_2R^{2-} \rightleftharpoons HR^{3-}$ у лівий бік.
3. Формування в оптимальних умовах взаємодії /рі 6 / більш однозначного координаційного вузла з участю гідроксикарбоксильного угруповання ХАЗ.
4. Однозначність хелатоутворення і, як наслідок - збільшення стійкості взаємодії Al-ХАЗ, що підвищує ефективність аналітичного застосування реакції.

Останню тезу ілюструють умовні константи рівноваги в системі Al-ХАЗ /таблиця 1/, що були розраховані нами у присутності індивідуальних ПАР та їх суміші.

Результати досліджень вказують на можливість більш ефективного використання перспективної реакції на алміній з ХАЗ у плані підвищення експресності та автоматизації процесу визначення алмінію у водах.

У зв'язку з цим нами була показана принципова можливість використання розробленої реакції у потоці з використанням проточного аналізатора /фірма "Алркем", США/. При цьому кількість аналізів за годину можна збільшити до 50 проб, що заощаджує час роботи та витрати реагентів.

На базі проведених досліджень розроблено методику контролю алмінію у воді з порогом визначення 2 мкг/л. Конкурентний вплив аналіза /III/ та міді усувається введенням маскування агентів.

Результати визначення алмінію у водах різної природи наведені у таблиці 2 та свідчать про достатню стабільність та відтворення даних. При необхідності використанні суміші ПАР можна замінити на подібні - петалтриметиламоній бромід, Тритон X-100, X-305.

Концентрування та визначення мікрокількостей кобальту у воді.

Низький вміст кобальту у водах /на рівні мкг/л та нижче/ обумовлює необхідність його попереднього концентрування незалежно від методу визначення. З цієї метою нами були досліджені методи екстракційного та сорбційного концентрування цього металу за допомогою

Результати визначення алюмінію у воді.

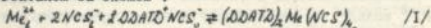
n=4, P=0,95

Характеристика проби води	Al, мкг/10 мл		S _r
	введено	знайдено / \bar{x} /	
Питна	-	3,57	0,04
- " -	0,5	4,12	0,03
Тала	-	0,57	0,09
- " -	1,0	1,55	0,06
джерельна	-	0,51	0,12
Річкова №1	-	0,69	0,09
- " -	3,0	3,72	0,05
Річкова №2	-	0,31	0,15
- " -	-	0,30*	

* атомно-емісійне визначення.

нової аміночетвертинної солі-дидециламіноетил- β - тридециламонію / $\Delta\Delta\Delta\Delta$ /, що є ефектним аніонообмінним екстрагентом ряду металив у вигляді їх ацидокомплексів. На відміну від інших реагентів цього типу, використання $\Delta\Delta\Delta\Delta$ дозволяє застосовувати малотоксичні розчинники - насичені алифатичні вуглеводні / $C_6 - C_{10}$ /.

Нами були досліджені умови групового концентрування тіоціанатних ацидокомплексів кобальту, цинку, міді та мангану за допомогою їх екстракції гептаном за схемою :



За даними дослідів були розраховані умовні константи екстракції, що складали для металів відповідно : $Cu - 9,11 \cdot 10^{10}$, $Co - 2,67 \cdot 10^{10}$, $Zn - 4,17 \cdot 10^{13}$ та утворювали ряд - $Zn > Cu > Co (> Mn)$.

Отриманий ряд узгоджується з результатами дослідження ступеню вилучення металів у залежності від концентрації $\Delta\Delta\Delta\Delta$ / Рис. 2 /.

Контроль за розподілом здійснювали, використовуючи реакцію з ПАН в органічній фазі або контролюючи залишковий вміст металів у водній фазі реакцією з ПАР.

Характерною особливістю реакцій з $\Delta\Delta\Delta\Delta$ є взаємодія у нейтральному та близькому до нього середовищі, оскільки у кислих розчинах при $pH < 4$ відбувається протонізація амінного азоту, що входить до складу реагенту. це знижує розчинність $\Delta\Delta\Delta\Delta$ у гептані і обумовлює флоатацію сполук на межі розподілу фаз. Зазначена особливість має важливе практичне значення, підвищуючи вибірковість взаємодії - за таких умов не екстрагується залізо/III/ на рівні його ГДК у воді.

залежність ступеню екстракції металів від pH розчину наведена на рис. 3^a.

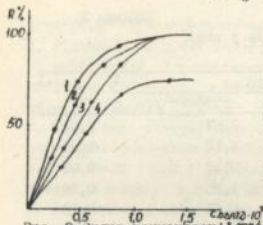


Рис. 2 Вплив концентрації ДДАТД на екстракцію тіоціанатів Zn /1/, Cu /2/.

Co /3/, Mn /4/. $C_{\text{мет}} = 10^{-4}$
 $C_{\text{HCl}} = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

За оптимальних умов з використанням гектанового розчину ДДАТД було здійснено групове концентрування міді, цинку, кобальту та мanganу у вигляді їх тіоціанатних ацетокомплектів. При цьому мangan концентрується приблизно на 60 %, а іони інших металів на 98-99%. Контроль за повнотою концентрування здійснювали атомно-абсорбційно.

Нами була встановлена активна здатність ДДАТД закріплюватися на поверхні кремнеземів, зокрема силікагелю Л 40/100, "Хемалол".

Використання силікагелів як носіїв при сорбційному концентруванні має

ряд переваг у порівнянні з полімерними сорбентами - ненабухання, висока в'язкість масообміну, значна хімічна та механічна стійкість. Виходячи з цього, ми розробили метод модифікації поверхні силікагелю за допомогою ДДАТД без його хімічного закріплення. Це значно спрощує процес підготовки модифікованого сорбенту, сорбційні властивості якого практично не відрізняються від хімічно модифікованих силікагелів. В той же час з'являється можливість справді регулювати вміст модифікатора на силікагелі.

Максимальна ємність силікагелю по відношенню до ДДАТД становить $5 \cdot 10^{-4}$ моль/г, як робочу форму використовували сорбент, що містить $1 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

Аналіз даних літератури, а також інформація отримана з ІЧ спектрів немодифікованого та модифікованого силікагелю свідчать, що при модифікації відбувається гідрофобізація поверхні силікагелю, а закріплення ДДАТД проходить з участю силанольних груп сорбенту при активній ролі амінного азоту ЧАС. Відповідно в ІЧ спектрі модифікованого силікагелю змінюється відносна інтенсивність коливань груп O-H при 3400 см^{-1} , а також Si-OH при 700 см^{-1} і з'являється набір смуг при $3100-2800 \text{ см}^{-1}$, що відповідають коливанням C-H груп ДДАТД.

Сорбцію металів здійснювали із тіоціанатного середовища і додатковими дослідженнями встановили, що тіоціанат-іон витісняє вихідний йодид-іон з поверхні модифікованого ДДАТД силікагелю, при цьому в ІЧ спектрі з'являється смуга при 2010 см^{-1} , що відповідає коливанню C≡N групи тіоціанату.

Закріплення ДЛАТД надає силікагелю властивостей аніоніту, обумовлюючи сорбцію ацидокомплексів металів, зокрема тіоціанатних.

У порівнянні з екстракцією сорбція металів відбувається у більш широкому діапазоні рН /рис.3^б/, оскільки протонізація амінного азоту не впливає суттєво на закріплення ацидоціанатів металів. В той же час у кислому середовищі ДЛАТД менш стабільно утримується

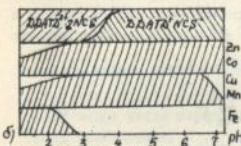
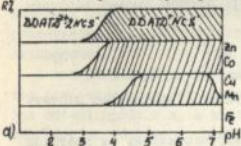


Рис.3. Розподіл ДЛАТД та асоціатів тіоціанатів металів в залежності від рН розчину. а-екстракція; б-сорбція.

модифікованого силікагелю для подальшого контролю вмісту кобальту з використанням методу твердофазової спектроскопії.

Аналогія спектрів дифузійного відбивання та поглинання екстракту тіоціанатного комплексу кобальту гексановим розчином ДЛАТД, а також результати визначення стехіометрії компонентів реакції методами молярних співвідношень /сорбція/ та зсуву рівноваги /екстракція/ дозволяють вважати, що в обох випадках утворюється сполука складу: $(\text{DLAATD})_2\text{Me}(\text{NCS})_4$. А процеси екстракції та сорбції проходять переважно за схемою 1.

З метою співставлення процесів сорбції та екстракції нами були розраховані умовні константи обміну аніонних ацидокомплексів металів на протитон реагенту з використанням методу проміжного обміну*

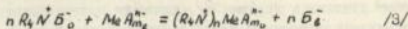
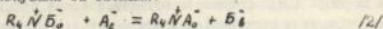
* Nachmanco B.M., Starobinets G.L. et.al // Fres. Z. Anal. Chem. - 1989. - 335, № 11. - P. 104-110.

поверхнею сорбенту, що робить результати менш відтворними. Крім того, у кислому середовищі суттєво заважає залізо /III/. Тому оптимальні умови сорбції лишаються такими ж як і при екстракції /рН - 5-7 /.

Максимальна сорбційна ємність за металом в умовах дослідів складає $\sim 0,6 \cdot 10^{-4}$ моль/г, що поступається по ємності полімерним сорбентам, однак достатня для виконання сорбційного концентрування мікрокомпонентів вод. При необхідності ємність можна збільшити за рахунок підвищення концентрації ДЛАТД.

Однорідність зерниня та рівномірність забарвлення сорбенту обумовлюють доцільність використання

як проміжний реагент був використаний барвник метилоранж /МО/. Обчислення виконували за схемами:



Внаслідок складності визначення $[M_e A_m^{n+}]$ у розчині, умовну константу обміну розраховували за формулою:

$$K_{nB}^{M_e A_m^{n+}} = \frac{[(R_4 \dot{N})_n M_e A_m^{n+}] [B^-]^n}{[R_4 \dot{N} B^-]^n C_{M_e}} \quad /4/$$

де C_{MO} - загальна концентрація у водній фазі часток, що містять метал, в умовах рівноваги.

Умовна константа обміну металокомплексного аніону на протіон ЧАС матиме вигляд:

$$K_{nA}^{M_e A_m^{n+}} = K_{nB}^{M_e A_m^{n+}} \cdot (K_A^{B^-})^n \quad /5/$$

Стосовно досліджуваних систем, умовні константи обміну розраховували за схемою:

$$K_{2NCS}^{M_e (NCS)_2^{2-}} = K_{2MO}^{M_e (NCS)_2^{2-}} \cdot (K_{NCS}^{MO^-})^2 \quad /6/$$

Отримані значення наведені у таблиці 3.

Таблиця 3.

умовні константи обміну для екстракційних та сорбційних систем. $C_{Me} = 10^{-4}$ моль/л, $C_{NCS} = 10^{-3}$ моль/л, рН=6, n=3.

Іон металу	екстракція		сорбція	
	C_{MO} , моль/л : 10^5 :	$K_{обм}$: 10^{-7} :	C_{MO} , моль/л : 10^7 :	$K_{обм}$: 10^{-4} :
Cu^{2+}	1,03	$1,5 \pm 0,1$	3,9	$1,3 \pm 0,1$
Co^{2+}	1,00	$1,6 \pm 0,2$	4,7	$3,1 \pm 0,2$
Zn^{2+}	1,41	$10,0 \pm 0,5$	5,5	$4,6 \pm 0,2$
NCS^-	0,21	K_{NCS}^{MO} $3,6 \cdot 10^3$	2,6	K_{NCS}^{MO} $1,5 \cdot 10^3$

Отримані результати дозволяють зробити висновок про аналогію у послідовності утворення асоціатів при екстракції та сорбції

і розташувати метали за міцністю комплексів, що утворилися у ряд: $Zn > Cu > Co > Mn$. При цьому сорбція проходить менш активно ніж екстракція, що узгоджується з відомими даними про зменшення стабільності сполук на поверхні сорбенту. Ці ефекти пов'язують з просторовими утрудненнями.

Стабільне закріплення ДДАТД на поверхні силікагелю дозволяє виконувати сорбцію у статичному і динамічному режимах. Останній використовується при об'ємі проби 1 л і більше, що підвищує чутливість визначення.

З використанням динамічного режиму сорбції був розроблений метод концентрування та визначення кобальту у воді на рівні мкг/л при об'ємі проби 1 л, з наступним визначенням металу на поверхні сорбенту за допомогою спектрів дифузійного відбивання, або з використанням методу твердофазової спектроскопії. Виконання визначення в області рН 5-6 дозволяє усунути вплив заліза III, що суттєво спрощує визначення кобальту у питній та природних водах.

Результати визначення кобальту наведені у таблиці 4.

Таблиця 4.

Результати визначення кобальту у питній /I, II/ та артезіанській /III/ водах після сорбційного концентрування модифікованим ДДАТД силікагелем. $S_{\text{ДДАТД}}=0,1$ ммоль/г; $n=4$; $R=0,95$.

Проба: води	Об'єм проби, мл	Режим сорбції	Co, мкг		S _r
			введено	знайдено /г/	
I	500	статичн.	-	2,0	
- " -	500	- " -	18	20,5	0,03
- " -	1000	динам.	28	31,7	0,04
II	1000	- " -	-	3,0	0,19
- " -	1000	- " -	14	17,1	0,04
III	1000	- " -	-	не виявлено	-
- " -	1000	- " -	28	25,5	0,05

При груповому концентруванні застосовували атомно-абсорбційний метод контролю. У цьому випадку метали десорбували з поверхні сорбенту сумішшю гептану з ацетоном /1:1/ - 5 мл, розводили бутанолом до 25 мл і виконували вимірювання.

був також розроблений метод напівкількісного візуального визначення кобальту у воді з порогом визначення 5 мкг/л /1/10 ГДК/ при об'ємі проби 1 л, це дозволяє виконувати експресне тестування кобальту у воді.

Таким чином, використання ДДАТД як реагенту при екстракційному та сорбційному концентруванні мікрокількостей кобальту, міді, цинку дозволяє розробити прості методи контролю вмісту цих елементів у воді. При цьому екстракційний варіант більш простий за виконанням та здійсненням атомно-абсорбційного контролю, а застосування сорбційного концентрування дозволяє отримати більш високі ступені збагачення.

Модифікація силікагелю за допомогою ДДАТД перспективна у плані підвищення експресності, простоти концентрування та визначення такого мікроелементу як кобальт, для виділення якого з води потрібні проби великих об'ємів.

Виходячи з важливості розробки способів концентрування кобальту, нами був розглянутий ще один варіант, який базується на застосуванні хелатоутворення.

Сорбційне концентрування кобальту у вигляді хелату з ПАН.

Для концентрування мікроелементів може бути ефективним використання їх здатності сорбуватися немодифікованим силікагелем у вигляді хелатів.

Цей принцип був застосований нами для сорбційного концентрування кобальту з водних розчинів на рівні його ГДК у воді у вигляді хелату з ПАН. Кінетично інертний, стійкий до дії кислот, хелат Co PAH_2 активно утримується силікагелем, зокрема, марки Д 40/100 "Хемалол". При цьому має значення катіонна природа хелату, оскільки силікагель притаманні властивості слабкого катіоніта. Все це загалом обумовлює значну вибіркковість сорбції та її практичне значення. У порівнянні з полімерними катіонітами силікагель має зазначені раніше переваги, а висока однорідність зерниння, рівномірність забарвлення сорбованого хелату, зручність відокремлення від розчину після сорбції обумовлюють доцільність подальших розробок.

На відміну від розчинів, окислення кобальту при сорбції відбувається практично одразу і не потребує введення окисників.

Склад хелату був підтверджений ідентичністю спектрів дифузійного відбивання сорбенту та абсорбційних спектрів екстрактів. Хелат міцно утримується поверхнею сорбенту і десорбується суцільно з ПАН та ацетону 1:1 без руйнування.

Утворення хелату відбувається у слабкокислотному середовищі /рН 5-6/

Створення вихідного кислого середовища перешкоджає комплексоутворенню кобальту. В той же час наступне підкислення розчину після утворення хелату обумовлює високу вибірковість реакції, що ілюструє рис 4. Таким чином, сорбція із слабкокислого середовища з подальшим підкисленням проби стосовно аналізу питної води /або поверхневих вод/ обумовлює ефективність відокремлення Co від супутніх металів, а можливість детекції на поверхні без десорбції оптимально спрощує визначення.

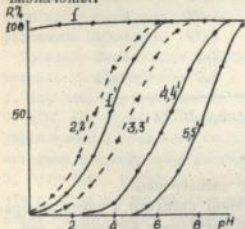


Рис.4. залежність ступеню сорбції хелатів металів з

ПАНі від кислотності розчину: 1-5-створеної до сорбції, 1'-5- після сорбції. 1-*Pb*, 2-*Cu*, 3-*Fe*, 4-*Zn*, 5-*Mn*.

сорбційного відокремлення кобальту обумовлює значне покращення умов застосування хемілюмінесцентної методики, сприяє підвищенню метрологічних характеристик. Зазначений метод був застосований для аналізу води, а також стандартної злакової суміші.

Таблиця 5 ілюструє результати визначення кобальту. При визначенні методом твердофазової спектродотометрії користувались даними вимірювання спектрів дифузного відбивання, застосовуючи як пробу порівняння воду відповідного гатунку без введення солі кобальту, в яку вводили всі реагенти та наважку сорбенту, що складала 0,3 г.

При використанні гібридного методу кількість сорбенту зменшували / 0,1 г/.

Таким чином, аналітичне застосування досліджених реакцій полягає у розробці високочутливих, експресних та екологічно чистих методик прямого визначення алюмінію у водах /табл.2/, а також концентрування і визначення кобальту /табл.4,5/ на рівні мкг / нг/ в літрі.

методики відзначаються використанням відомих, доступних аналітичних

досліди показали, що рівновага сорбції встановлюється на протязі 30-60 хвилин в залежності від об'єму проби /100-500 мл/. При вмісті кобальту 2-10 мкг у пробі достатньою є $2 \cdot 10^{-5}$ М концентрація ПАН. Створення 0,5 М концентрації НЕІ обумовлює десорбцію сторонніх металів.

було встановлено, що граничне визначення кобальту може бути істотно знижене при використанні гібридного сорбційно-хемілюмінесцентного методу, що послугує концентрування з подальшим визначенням кобальту по реакції окислення 4-диетиламінофталгідразиду після десорбції. Висока чутливість аналітичного сигналу дозволяє визначати кобальт на рівні 20 нг/л. Висока вибірковість

Таблиця 5.

Результати визначення кобальту у воді.

 $\chi_{гр} = 100, 500^*$ мл, $n=4$, $P=0,95$

Тип проби води	метод визначення	Co, мкг		S_r
		введено	знайдено/ \bar{x}	
питна	ТВ СПФ	1,8	1,81	0,05
- " -		3,5	3,44	0,04
мінеральна		4,2	4,07	0,03
- " -		5,6*	5,70	0,04
питна	ХЛ	- *	2,1	0,05
- " -		2,0	4,0	0,04

Станд. сумів ХЛ $8,3 \cdot 10^{-6} \%$
 злаків/Co = $6 \cdot 10^{-6} \%$ /

них реагентів, простотою інструментального забезпечення.

Експресність виконання реакцій при визначенні алюмінію, а також викорис- стання динамічного способу сорбційного концентрування кобальту з вод є вагомим фактором для подальшого використання методів в автоматично- му режимі та у потоці. Це обумовлює перевагу розробок у порівнянні із стандартними методами визначення алюмінію та кобальту завдяки підвищенню продуктивності аналізу та зменшення його вартості.

Перспективними можуть вважатися подальші розробки з використанням ПАР різної природи, зокрема, фторвмісних, що показують цікаві резу- льтати впливу на важливі аналітичні реакції; а також експресних тес- тових методів визначення важких металів у воді за допомогою їх сорбційного концентрування сорбентом SiO_2 -ДІАТД.

доцільність розробок підтверджена трьома актами про використання та позитивним рішенням на видачу патенту на спосіб визначення ко- бальту у воді.

Висновки.

1. вивчено хімізм взаємодії алюмінію з хромазуолом С у присутності суміші катіонного та неіоногенного ПАР.

Показана практична цінність модифікації реакції алюмінію з хрома- зуолом С за допомогою суміші ПАР, що дозволяє підвищити однозначність спектрофотометричних характеристик реакції, розширити концентраційні умови проведення, підвищити експресність та чутливість визначення, це дозволяє використати метод для прямого визначення алюмінію у питній воді, а також виконувати визначення у потоці, що значно підвищує продуктивність роботи.

2. Досліджена можливість застосування високомолекулярної аміноцетвертинної амонійної солі - ДДАТД для групового екстракційного концентрування тіоціанатних комплексів міді, цинку, кобальту та мангану з використанням малотоксичних розчинників - насичених аліфатичних вуглеводнів; знайдено склад утворених комплексів та вивчено хімізм взаємодії.

3. Встановлена здатність ДДАТД активно закріплюватись на поверхні силікагелю з наданням йому властивостей аніоніту. Вивчена сорбція тіоціанатних ашдокомплексів кобальту, міді, цинку та мангану модифікованим сорбентом.

Зроблена порівняльна характеристика екстракційного та сорбційного методів концентрування.

4. Показана перспективність використання кінетично інертного хелату Co PAN_2^+ для селективного сорбційного концентрування кобальту немодифікованим силікагелем та подальшого визначення у фазі сорбенту методами твердофазової спектрофотометрії та хемілюмінесценції.

5. Розроблено комплекс методик вискоефективного визначення алюмінію у водах, у тому числі в автоматичному режимі, а також концентрування та подальшого визначення кобальту у воді на рівні $\mu\text{г, ng/л}$ з використанням немодифікованого та модифікованого ДДАТД силікагелю

Основний зміст дисертації викладено у роботах:

1. Савранський Л.И., Наджафова О.Ю. Определение микроколичеств алюминия в воде с хромазуолом С и смесью поверхностно-активных веществ // Укр.хим.журн.-1992.-58, № 2.- С.183-187.
2. Савранский Л.И., Наджафова О.Ю. Сорбционно-фотометрическое определение микроколичеств кобальта в воде // Химия и технология воды.-1991.-13, № 5.- С.425-427.
3. Запорожец О.А., Наджафова О.Ю., Савранский Л.И., Сухан В.В. Сорбционно-хемілюмінесцентное определение кобальта 4-диэтиламинофталгидразидом // Укр.хим.журн.-1992.-58, № 9.- С.750-753.
4. Савранский Л.И., Наджафова О.Ю. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования меди, железа и алюминия с хромазуолом С в присутствии катионного и неионогенного ПАВ // Журн.аналит. химии.- 1992.-47, № 9.- С.1613-1618.
5. Сухан В.В., Наджафова О.Ю., Запорожец О.А., Бугрим А.А., Савранский Л.И. Способ определения кобальта в воде. Пол.реш. на выдачу патента по заявке № 4928649/04 /032856/ от 17.10.91.
6. Савранский Л.И., Наджафова О.Ю. Сорбционное концентрирование хелатов металлов с ПАН немодифицированным силікагелем. //Тез. докл

- III региональной конференции "Химии северного Кавказа народному хозяйству". - Нальчик, 1991, - С. 50.
7. Савранский Л.И., Наджаfoва О.Ю., Экстракционное концентрирование металлов при анализе воды с использованием роданида и алкиламино аммониевых солей // Тез. докл. IX Всес. конференции по экстракции. - М., 1991. - С. 305. Адлер.
8. Сухан В.В., Савранский Л.И., Запорожец О.А., Наджаfoва О.Ю., Ивантух Г.В., Сорбционно-фотометрическое определение кобальта с использованием модифицированного силикагеля // Укр. хим. журн. - 1992. - 58. - №11. - С. 990-994.
9. Nadjafova O.Yu., Savransky L.I., Zaporozhets O.A., Pogasiy L.B., Sukhan V.V. Selective determination of high molecular quaternary ammonium salts by hybrid methods // Conf. Papers International Organic Substances Solvent Extraction Conference. - Voronezh, 1992. - P. 328-330.
10. Наджаfoва О.Ю., Савранский Л.И., Запорожец О.А., Сухан Т.А., взаимодействие тиоцианата кобальта с иодидом дидециламиноэтил- β -тридециламмония на поверхности силикагеля. - Тези доп. XIII Української конференції з неорганічної хімії. - Ужгород, 1992. - С. 133.

Мудрий

Надп. до друку. 2. 11. 92. Формат 60x84 $\frac{1}{2}$ Папір офс
Друк. офс. Умови друк. арк. 293 Обл.-вид. арк. 266 тир. 100
Зам 3-3577 Безплатно

Київська книжкова друкарня наукової книги. Київ, Речина, 4.

АНБ ім. В. Стефаника
АН УРСР

1109 839

AB 26.568

AB 26.568