

ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ МЕМБРАНЫ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМ ТЕТРАГИДРО-12-МОЛИБДОСИЛИКАТОМ КАЛИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА

*В.М. Островская¹, Д.А. Маньшев², О.И. Лямина¹,
О.В. Попов², Т.А. Курьянова¹*

¹) Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Москва

²) 25 Государственный научно-исследовательский институт МО РФ, Москва

Мембраны со смешанно (ковалентно + нековалентно) иммобилизованным тетрагидро-12-молибдосиликатом калия представляют собой 12-молибдосиликатцеллюлозу с адсорбированным тетрагидро-12-молибдосиликатом калия и получены термической реакцией эпоксицированной хроматографической бумаги с избытком тетрагидро-12-молибдосиликата калия в форме желтых бумажных дисков диаметром 10 и 24 мм с удельной массой 80 г/м². При действии на мембраны 1,1-диметилгидразина образуется невымываемый интенсивно окрашенный в темно-синий цвет краситель, в котором соотношение Мо(VI) : Мо(V) равно 3:1. Он представляет ковалентно иммобилизованный аналог молибденового синего. Если тетрагидро-12-молибдосиликат калия иммобилизован на целлюлозном диске нековалентно, только простой пропиткой, молибденовый синий не сорбируется на диске и полностью вымывается с диска. Мембраны были использованы для определения следовых количеств 1,1-диметилгидразина по его восстанавливающей способности с последующим определением продукта визуальным и рефлектометрическим методами.

Ключевые слова: тетрагидро-12-молибдосиликат калия, целлюлоза, мембрана, 1,1-диметилгидразин.

The membranes with mixed (covalently + noncovalently) immobilized tetrahydro-12-molybdsilicate of potassium, represent 12-molybdsilicate cellulose with adsorbed tetrahydro-12-molybdsilicate of potassium and are obtained by thermal reaction of an epoxydiered chromatographic paper with tetrahydro-12-molybdsilicate of potassium in the form of the yellow paper disks with diameter of 10 and 24 mm and specific mass of 80 g/m². At the action of 1,1-dimethylhydrazine on the membranes the intensively coloured dark blue stain, not outwashed in water, is derivated, in which a Mo (VI):Mo (V) ratio is equal 3:1. It is covalently immobilized analog of molybdenic blue. If tetrahydro-12-molybdsilicate of potassium is immobilized on the cellulose disk noncovalently, only by simple impregnation, molybdenic blue is not sorbed on the disk and is completely outwashed from the disk. The membranes were used for the definition of track quantities of 1,1-dimethylhydrazine on its reducing power with the subsequent definition of a dark blue product by visual and reflectometric methods.

Keywords: tetrahydro-12-molybdsilicate of potassium, cellulose, membrane, 1,1-dimethylhydrazine.

Введение

Ковалентная иммобилизация тетрагидро-12-молибдосиликата калия (ТМК) на эпоксицированной целлюлозной бумаге позволила получить невымываемую реагентную индикаторную бумагу и осуществить предварительное концен-

трирование с помощью карманного прокачивающего устройства (рис. 1) следовых количеств 1,1-диметилгидразина (ДМГ) при введении в реакцию с одновременным получением на диске индикаторной зоны (ИЗ) перехода желтого цвета в темно-синий [1, 2]. Однако окраска в ИЗ не развивается при двух условиях: 1) если

ТМК закреплен нековалентно, т. е. путем простой сорбции (и исходный реагент и синий продукт реакции полностью вымываются из ИЗ при концентрировании) или же 2) ТМК привит химической связью на целлюлозу, а непривитые его молекулы удалены, в этом случае сам реагент не вымывается, но образование темно-синего продукта в ИЗ не наблюдается. Для получения ИЗ темно-синего цвета требуется сочетание обоих условий.

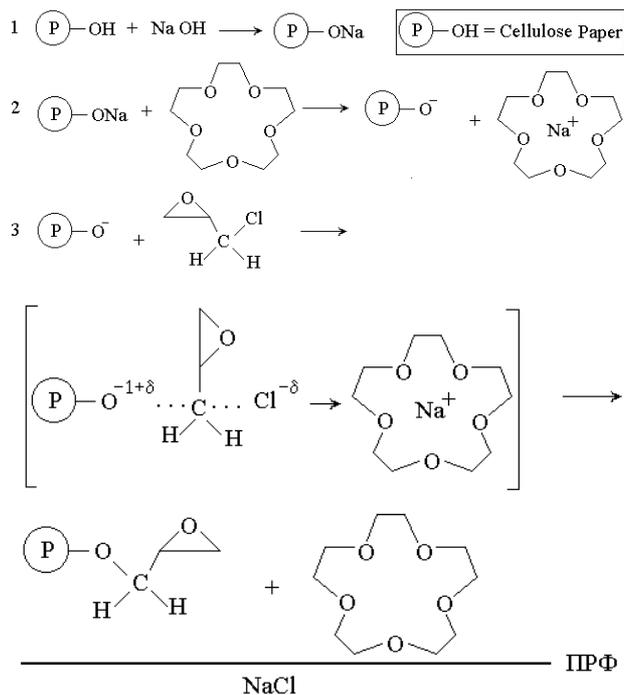
Недавно описана структура молибденового синего и доказано методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии [3, 4], что при восстановлении молибденовых соединений гидразином образуется молибденовый синий, молекула которого представляет собой гигантский кластер, в котором эквивалентное отношение Mo(VI) : Mo(V) равно 3:1 (рис. 2) [4].

Задача настоящей работы: определение в ограниченном объеме соотношения взаимодействующих реагентов, при котором происходит максимальное развитие темно-синей окраски ИЗ и, следовательно, образование максимального количества молекул молибденового синего; установление оптимального состава мембраны, пригодной для концентрирования и визуального обнаружения следов гидразина.

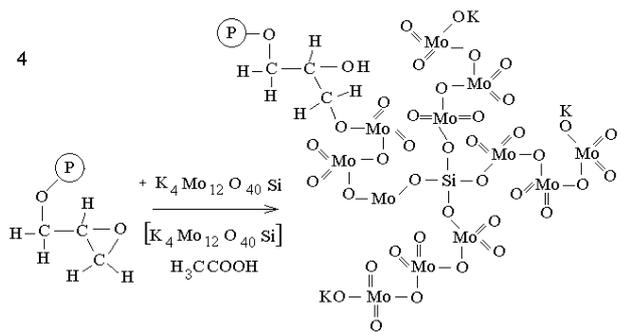
В настоящей работе приведены результаты по получению мембран с разным количеством иммобилизованного ТМК, изучению зависимости хромогенных свойств мембран от эквивалентного отношения молибдена и ДМГ в ИЗ.

Получение листовых целлюлоз с иммобилизованным тетрагидро-12-молибдосиликатом калия

Нерегулярная целлюлоза с иммобилизованным ТМК получена в четыре стадии: 1) целлюлозную бумагу переводят в натрийцеллюлозу, 2) добавляют катализатор межфазного переноса 15-краун-5, 3) действием эпихлоргидрина получают эпоксицированную бумагу, 4) действием избытка калиевой соли 12-молибдосиликатными группировками, содержащую свободные молекулы $K_4Mo_{12}O_{40}$.



ПРФ – поверхность раздела фаз



Бумагу-основу для экспресс-тестов марки I по ТУ ОП 13-7310005-20-83 обрабатывали 8%-ным водным раствором гидроксида натрия, через полчаса раствор удаляли, а бумагу на основе

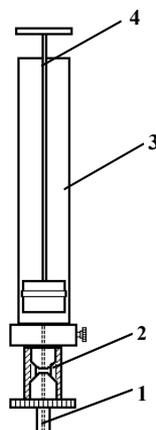


Рис. 1. Карманное прокачивающее устройство для концентрирования микрокомпонентов на мембране: 1 – заборная трубка, 2 – окно, 3 – контрольная камера, 4 – отсасывающее приспособление

натрийцеллюлозы выдерживали в эпихлоргидрине, содержащем 0,01% 15-краун-5. Через сутки полученную эпоксицированную бумагу (ЭБ) отделяли, промывали водой и 5%-ной уксусной кислотой, дистиллированной водой (ДВ), сушили. ЭБ содержит 4,5 мг-экв эпокси-групп на 1 г целлюлозы [5]. ЭБ пропитывали серией растворов ТМК, которые были приготовлены растворением навесок 0,2; 1; 3; 5; 7; 10; 14 г препарата $K_4Mo_{12}SiO_{40} \cdot 8H_2O$ (ТУ 6-09-01-5689-78) в воде в мерных колбах вместимостью 100 мл. Полученную бумагу нагревали при 90°C в течение 30 мин и получали реагентные индикаторные бумаги (РИБ) с удельной массой 80 г/м², из которых были приготовлены мембраны в форме дисков диаметром 10 и 24 мм с помощью титановых штампующих устройств. Молибден в сухих мембранах определяли методом РФЛА. Условия анализа: Рентгеновский спектрометр VRA-33 (Германия), Ag-трубка, 40 кВ,

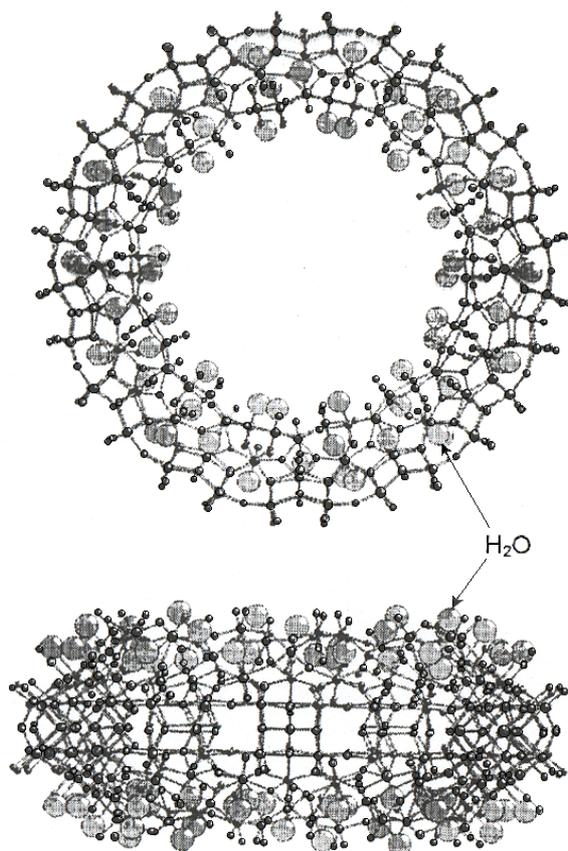


Рис. 2. Структура молибденового синего в виде гигантского кластера типа $\{Mo_{154}\}$ с 70 H_2O в качестве лигандов, в котором содержатся атомы молибдена разной валентности $[Mo^{VI}_{126}Mo^V_{28}O_{462}H_{14}(H_2O)_{70}]^{14-}$

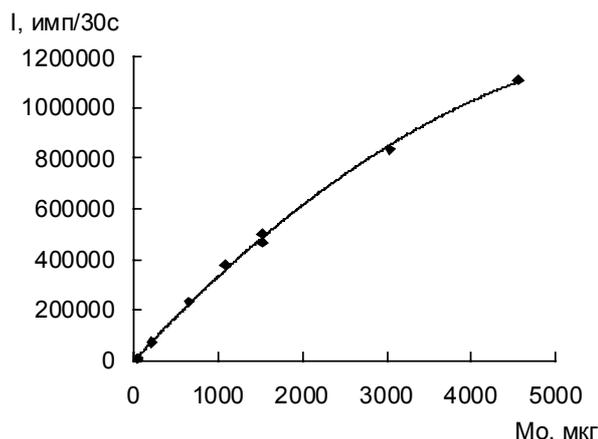


Рис. 3. Градуировочный график по определению молибдена РФЛА в мембране диаметром 24 мм

25 мА, кристалл-анализатор LiF(200), аналитическая линия $MoK\alpha_{1,2}$. Методика анализа: метод количественного определения массы молибдена по интенсивности излучения на мембране диаметром 24 мм по градуировочному графику (рис. 3), который отвечает квадратному уравнению $y = -0,0256x^2 + 359,11x - 296,38$ (коэффициент корреляции $R_2 = 0,9986$).

Мембраны устойчивы при хранении в обычных условиях около года, но на УФ-свету темнеют.

Хромогенные свойства мембран

Электронные спектры поглощения полосы 30×16 мм из РИБ, из которых штамповались мембраны, и полосы, восстановленной ДМГ, сняты на спектрофотометре КФК-3, в стеклянных кюветках толщиной 1 мм. Спектр продукта восстановления мембраны (рис. 4) имеет форму и максимум, характерный для молибденового синего [4]. Образование темно-синего соединения на мембране желтого цвета позволяет проводить визуальный контроль процесса реакции ДМГ с ТМК при пропускании (туда и обратно) через ИЗ диаметром 6 мм на мембране диаметром 10 мм пробу стандартного раствора ДМГ с концентрацией 2 мг/л и объемом 10 мл (20 мкг ДМГ в пробе), а интенсивность образующейся темно-синей окраски оценивали с помощью рефлектометра-колориметра МУЛЬТИЭКО-ТЕСТ с красным светодиодом 660 нм (рис. 5).

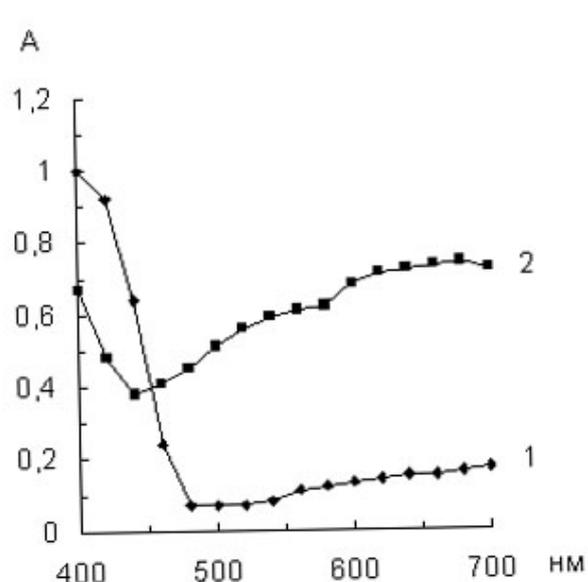


Рис. 4. Спектры поглощения: 1 – полосы 30×16 мм РИБ для мембран, 2 – той же полосы, восстановленной ДМГ до образования темно-синей окраски. Спектрофотометр КФК-3. Стеклокювета толщиной 1 мм

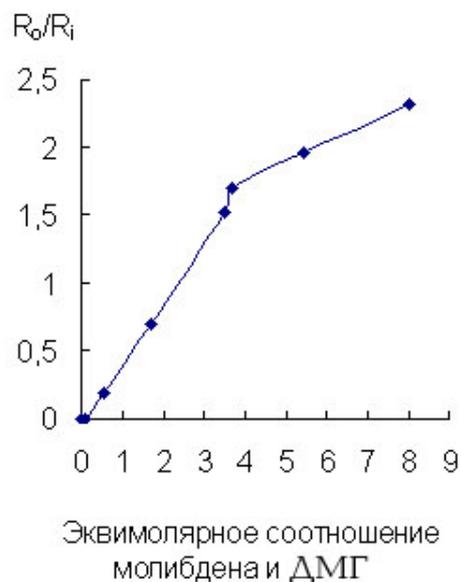


Рис. 5. Зависимость значения R_0/R_i коэффициентов диффузного отражения ИЗ диаметром 6 мм на мембране диаметром 10 мм (R_0) и ее продукта с ДМГ (R_i) от эквимольного отношения M_0 и ДМГ; исходная концентрация ДМГ 2 мг/л, проба 10 мл. Рефлектометр-колориметр МУЛЬТИЭКОТЕСТ. Светодиод красный с максимумом излучения при 660 нм

Определение эквимольного соотношения (ЭС) молибдена и ДМГ в индикаторной зоне (ИЗ) мембран, полученных из пропиточных растворов 0,2; 1; 3; 5; 7; 10; 14 г препарата $K_4Mo_{12}SiO_{40} \cdot 8H_2O$ в 100 мл воды

Навеска для раствора г/100 мл	I_0 имп/ 30 с для мембраны диаметром 24 мм	Количество молибдена			ЭС молибдена и ДМГ на ИЗ
		мкг/ диск диаметром 24 мм	мк-экв/ диск диаметром 24мм	мк-экв/ ИЗ диаметром 6 мм	
0,2	10378	30	0,31	0,02	0,06
1	91904	261	2,72	0,17	0,51
3	289896	861	8,97	0,56	1,68
5	558044	1781	18,56	1,16	3,48
7	586578	1888	19,68	1,23	3,69
10*	808272	2817	29,36	1,81	5,44
14*	1371194	4453	46,41	2,90	8,70

* Наличие суспензии

Оптимальный состав индикаторной зоны мембраны

При получении серии мембран с разным содержанием ТМК диапазон концентраций пропиточных растворов ограничивался растворимостью ТМК. В таблице приведены соотношения молибдена и ДМГ в ИЗ диаметром 6 мм мембран диаметром 10 мм, полученных при разных режимах пропитки, и показано, что наиболее полное развитие окраски происходит при пропускании ограниченного объема раствора через ИЗ (туда и обратно) при эквимольном отношении Мо и ДМГ > 4, при этом возможно образование разновалентного молибдена в отношении Мо(VI) : Мо(V) 3:1 (рис. 5), а темносиняя окраска не вымывается, что свидетельствует о ковалентном закреплении молибденового синего.

По-видимому, в нашем случае образовался аналог молибденового синего, соединенный одной из многочисленных концевых групп через эфирную группу с целлюлозной матрицей.

Выводы

Смешанная иммобилизация тетрагидро-12-молибдосиликата калия, включает комбинацию

из молекул, закрепленных ковалентно и сорбционно на эпоксицированной хроматографической бумаге, что обеспечивает, с одной стороны, прочное закрепление на мембране той части молекул, которые участвуя в образовании кластеров молибденового синего при действии 1,1-диметилгидразина, прочно удерживают эти кластеры на мембране, а, с другой стороны, реализацию наибольшего количества молибденового синего при эквимольном отношении молибдена и ДМГ > 4.

Литература

1. *Островская В.М.* Реактивные индикаторные средства (РИС) для многоэлементного тестирования воды. М.: МПО "1-ая Образцовая типография". 1992, 36 с. и 8 с. илл.
2. *Островская В.М., Виноградов Ю.В., Королев Ю.С.* Пат. РФ № 2088917. 1997. Бюл. № 24.
3. *Muller A., Meyer J., Krickemeyer E., Diemann E.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996. V. 35, No 11, p. 1206.
4. *Muller A., Serain C.* // *Accounts Chem. Res.* 2000. V. 33, No 1, p. 2.
5. *Островская В.М., Фомин Н.А., Аксенова М.С. и др.* Авт. свид. СССР № 1651204 А1. 1991. Бюл. № 19.