

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.4:54.412.2:541.49

**ОПТИЧЕСКИЕ И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ИММОБИЛИЗОВАННОГО
2-(5-БРОМ-2-ПИРИДИЛАЗО)-5-ДИЭТИЛАМИНОФЕНОЛЯТА ИНДИЯ.
ТЕСТ-РЕАКЦИЯ НА ИНДИЙ**

В. М. Иванов, Н.И. Ершова

(кафедра аналитической химии)

Найдены оптимальные условия сорбции ионов индия в виде комплексов с 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом (5-Br-ПААФ). Оптические характеристики комплексов в растворах и на сорбенте и область pH 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 – 16 мкг. Показана возможность концентрирования индия в 0,3 г силикагеля из водного раствора объемом 200 мл с коэффициентом абсолютного концентрирования 600. Предложена тест-реакция на индий с использованием СХ-5-Br-ПААФ.

Одним из приоритетных направлений развития современной прикладной аналитической химии является разработка методов контроля объектов окружающей среды. Наряду с созданием прецизионных методов и средств измерения разрабатываются тест-методы оценки концентраций вредных примесей, основанные на реакциях с высокочувствительными реагентами. Для этих целей используют гетероциклические азотсодержащие азосоединения [1] и метод спектроскопии диффузного отражения (СДО) [2 – 5].

Для определения микроконцентраций индия методом СДО нами предложены гетероциклические азосоединения 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) и 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР), иммобилизованные на силикагеле [6, 7].

Показано, что оптические характеристики комплексов индия с этими реагентами в водных растворах и в твердой фазе идентичны, поэтому литературные данные по комплексообразованию могут быть использованы при создании новых твердофазных методов концентрирования. Для ПАР найдены более высокие чувствительность и коэффициенты абсолютного концентрирования, чем для ПАН. Дальнейшего снижения пределов обнаружения можно достичь, используя еще более чувствительные представители этого класса соединений, в частности 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенол (5-Br-ПААФ).

Целью настоящей работы являлось исследование возможности концентрирования индия сорбцией на модифицированном 5-Br-ПААФ силихроме С-120 и опре-

делении его в фазе сорбента прямыми методами СДО и цветометрии, а также получение новой тест-формы на индий (СХ-5-Br-ПААФ) и разработка тест-методики с пределом обнаружения индия 0.02 мкг/мл.

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. Все реагенты имели квалификацию “х.ч.” или “ч.д.а.”, раствор индия готовили растворением точной навески металла в HCl. Для исследования сорбции индия использовали кондиционный кремнезем Силохром С-120 (фракция 200 – 350 мкм, объем пор 1.22 – 1.44 см³, диаметр пор 40 – 45 нм,

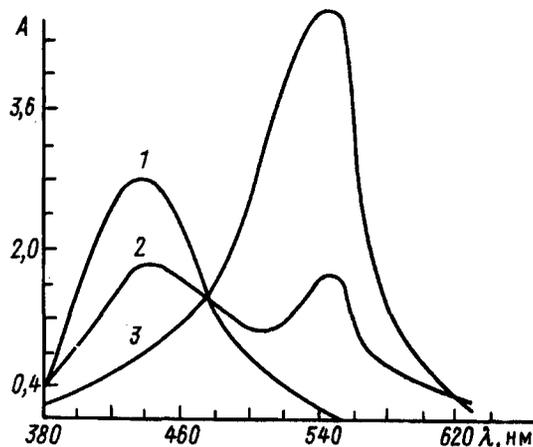


Рис. 1. Спектры диффузного отражения реагента (1) и его комплексов с индием (2, 3).
Содержание In, мкг: 2 – 50, 3 – 160

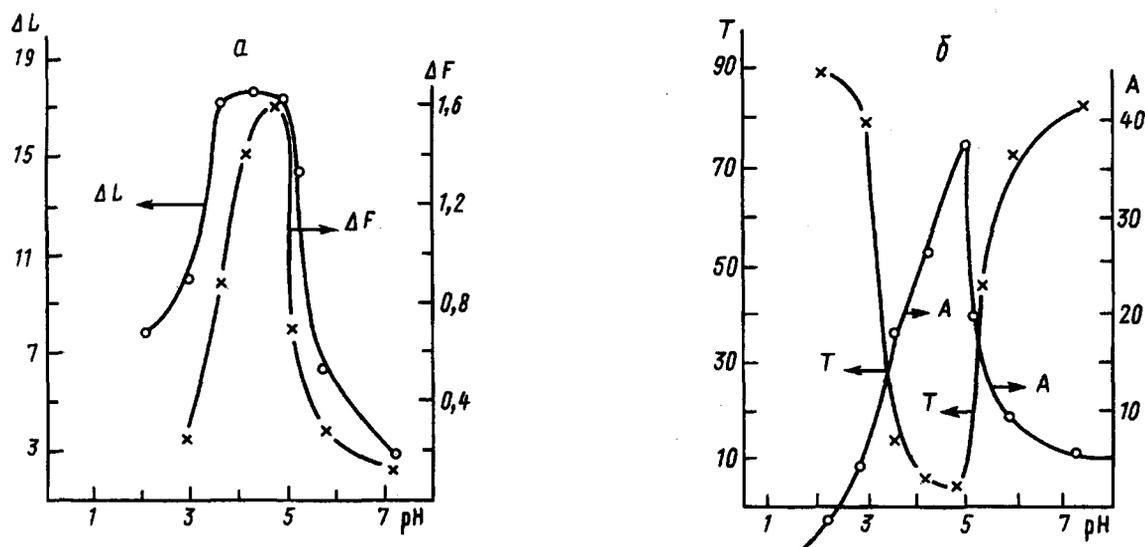


Рис.2. Влияние pH на изменение функций: а – ΔF , ΔL ; б – A , T для сорбатов индия на СХ-5-Вг-ПААФ, 8 мкг In, объем водной фазы 15 мл, емкость СХ-5-Вг-ПААФ $1 \cdot 10^{-6}$ моль/г, навеска СХ-5-Вг-ПААФ 0,3 г

$S_{уд} = 120 \text{ м}^2/\text{г}$ [1–3] и 5-Вг-ПААФ (“Мерк”). Сорбент с иммобилизованным на силихроме 5-Вг-ПААФ (СХ-5-Вг-ПААФ) содержал $1 \cdot 10^{-6}$ М реагента. Кислотность среды создавали растворами CH_3COOH , 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-5-Вг-ПААФ, 5 мл буферного раствора, раствор индия и разбавляли до 15 мл бидистиллятом. Полученные растворы встряхивали в течение времени, необходимого для достижения равновесия. Измеряли оптические и цветометрические характеристики как влажных, так и сухих сорбатов. Для этого раствор с сорбентом переносили на фильтр в воронке Бюхнера, отсасывали жидкость, мокрый концентрат переносили в кювету для твердых образцов и измеряли коэффициент диффузного отражения (R) относительно образца контрольного опыта. Затем сорбат переносили на кальку, высушивали и повторно измеряли R . Функцию Гуревича – Кубелки – Мунка F и ее изменение ΔF рассчитывали, как рекомендовано в работах [2, 3].

Результаты и их обсуждение

Оптические характеристики комплексов индия. Спектры диффузного отражения сорбатов реагента (кривая 1) и комплекса индия с 5-Вг-ПААФ (кривые 2 и 3) приведены на рис.1. Максимумы на спектрах

располагаются при тех же длинах волн, что и на спектрах поглощения [8, 9]: 440 – 450 нм для реагента и 550–560 нм для комплекса, что еще раз подтверждает идентичность процессов комплексообразования в растворах и на твердой фазе.

Влияние кислотности на изменение функций ΔF , ΔL , A и T , характеризующих сорбцию индия СХ-5-Вг-ПААФ, показано на рис. 2. Видно, что изменение всех функций проходит через экстремум в области pH 4,5 – 4,8 для ΔF , A и T и в области 3.5 – 5.0 – для ΔL . По литературным данным оптимальной областью комплексообразования индия с 5-Вг-ПААФ является область pH 3.5 – 7.0 [9], что находится в соответствии с полученными результатами. Комплексы во влажном состоянии интенсивно окрашены, в сухом состоянии окраска менее интенсивна, однако она устойчива в течение нескольких месяцев.

Время установления равновесия изучали в интервале от 30 с до 5 мин. Установлено, что 1 мин контакта фаз достаточно для достижения равновесия.

Время, мин	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0
F	2.8	4.3	4.2	4.4	4.3

Все последующие исследования, за исключением специально оговоренных, проводили при этом времени встряхивания.

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 контактировали с сорбентом в течение 30 мин. Параллельно каждой пробе проводили контрольный опыт с тем же объемом водной фазы и с

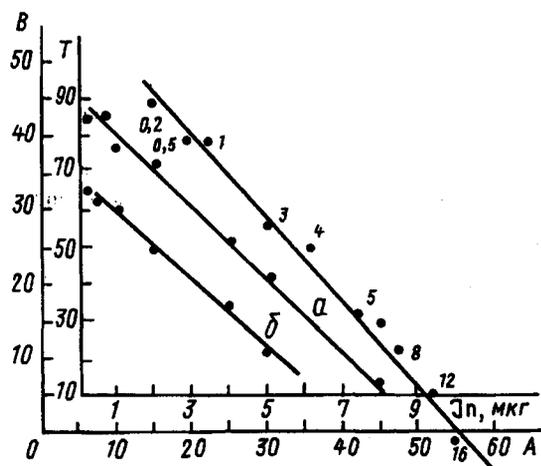


Рис.3. Изменение цветовых характеристик сорбата в различных координатах в зависимости от содержания индия в водной фазе (концентрации индия указаны в мкг на точках): а - сухие сорбаты, б - влажные сорбаты

тем же временем контакта фаз. Данные по влиянию объема водной фазы на полноту сорбции 4 мкг индия при рН 4.55 приведены ниже.

V, мл	25	50	100	200
F^{440}	1.5	1.3	1.1	1.0
ΔF^{610}	0.54	0.43	0.41	0.40
ΔF^{650}	0.28	0.36	0.27	0.30

Содержание реагента в сорбате при увеличении объема водной фазы уменьшается, однако оставшегося количества достаточно для удержания индия. Видно, что ΔF для 550 нм практически не зависит от

объема пробы. Коэффициент абсолютного концентрирования в этом случае равен 600.

Градуировочные графики линейны при различающихся диапазонах концентраций индия: 0.2 – 16 мкг и 0,5 – 8 мкг в координатах $\Delta F - c_{in}$ и $\Delta L - c_{in}$ соответственно. Уравнения (в скобках приведены значения s_r для 6 мкг индия) имеют вид

для влажных сорбатов:

$$\Delta F = 0.89 c + 0.80 \quad (0.05),$$

$$\Delta L = 1.07 c + 1.89 \quad (0.05),$$

для сухих сорбатов:

$$\Delta F = 0.19 c + 0.12 \quad (0.08),$$

$$\Delta L = 0.77 c + 0.70 \quad (0.05).$$

Из трех исследованных гетероциклических азосоединений 5-Br-ПААФ в твердой фазе является наиболее чувствительным реагентом на индий. Молярные коэффициенты поглощения комплексов индия с ПАР и 5-Br-ПААФ в водных растворах практически одинаковы: $8.64 \cdot 10^4$ [10,11] и $7.8 \cdot 10^4$ [9] соответственно. Однако индий с 5-Br-ПААФ образует комплекс состава 1:1 [9]; по стерическим факторам такие комплексы легче сорбируются на твердом носителе [12], чем комплексы состава 1:2, к которым относятся комплексы индия с ПАН [13] и с ПАР [10, 11].

В диапазоне концентраций индия 80 – 160 мкг оптические и цветометрические характеристики сорбатов не меняются по причине насыщения органической фазы (таблица).

При увеличении концентрации индия от 50 до 80

Влияние концентрации индия на оптические и цветометрические характеристики сорбатов его комплексов с 5-Br-ПААФ

Иг, мкг	F^{610}	F^{650}	L	A	B	S	T
10	3.73	2.88	53.79	27.06	36.49	45.43	53.38
30	4.86	4.99	48.72	35.46	27.48	44.86	37.76
40	5.37	5.79	47.57	38.15	24.55	45.37	32.76
50	5.62	7.23	46.23	41.87	18.09	45.61	23.36
80	10.39	17.53	41.24	60.74	-11.70	61.86	349.0
120	10.65	18.24	40.82	62.08	-13.20	63.49	347.80
160	10.39	18.24	40.86	61.96	-14.10	63.55	347.10

мкг малиновый цвет сорбатов меняется на фиолетовый, что отражается на резком изменении цветовой координаты В и значениях цветового тона Т. В спектрах диффузного отражения (рис. 1) положение максимумов F не меняется, изменяются только их высоты в соответствии с концентрациями комплекса. На кривой 3 исчезает максимум реагента желтого цвета, что свидетельствует о полном насыщении твердой фазы.

Как показано на рис. 3, цветовые координаты комплекса в координатах [А, В] линейно зависят от содержания индия в том же интервале концентраций, что и ΔF , т.е. 0.2 – 16.0 мкг; в координатах $T - c_{in}$ линейная зависимость наблюдается в более узком диапазоне концентраций (0.5 – 8 мкг).

Тест-методика на индий. Для построения колориметрической шкалы в градуированные пробирки с пришлифованными пробками емкостью 25 мл помещают по 0.3 г СХ-5-Вг-ПААФ, вводят 1 – 10 мкг индия с интервалом 1 мкг, 5 мл ацетатного буферного раствора с рН 4.5, разбавляют раствор до 15 мл и встряхивают 2 мин. Отделяют сорбат на воронке Бюхнера, высушивают и

заполняют микропробирки (4x100 мм).

Для тест-обнаружения пробу анализируемого раствора объемом 5 мл вносят в градуированные пробирки, нейтрализуют раствор до рН 4 – 5 и далее поступают, как описано при построении колориметрической шкалы. При необходимости сорбат сохраняют для определения индия методом СДО или цветометрии. В результате проведенных исследований найдены оптимальные условия сорбции комплексов индия с 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом (5-Вг-ПААФ), иммобилизованном на силикагеле силохром С-120 (СХ-120). Установлено, что 5-Вг-ПААФ является чувствительным реагентом для определения индия методом спектроскопии диффузного отражения и цветометрии. Предложена новая тест-форма (СХ-5-Вг-ПААФ) для тестирования индия с пределом обнаружения 0.02 мкг/мл.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант 96.03–32371а/250.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М., 1982.
2. Иванов В.М., Морозко С.А., Золотов Ю.А. // ЖАХ. 1993. 48. № 8. С. 1389.
3. Иванов В.М., Морозко С.А., Качин С.В. // ЖАХ. 1994. 49. № 8. С. 857.
4. Морозко С.А., Иванов В.М. // ЖАХ. 1995. 50. № 6. С. 629.
5. Иванов В.М., Морозко С.А., Сабри Массуд // ЖАХ. 1995. 50. № 12. С. 1280.
6. Иванов В.М., Ершова Н. И. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2, Химия. 1997. 38. С. 396.
7. Иванов В.М., Ершова Н. И. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2, Химия. 1998. 39. С. 91.
8. Гусев С. И., Щурова Л.М. // ЖАХ. 1966. 21. С. 1042.
9. Гусев С. И., Николаева Э.М. // Уч. зап. Перм. ун-та. 1968. № 178. С. 228.
10. Бусев А.И., Иванов В.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1962. 5. С. 202.
11. Хагивара К., Мураки И. // Bull. Govt. Industr. Res. Inst. Osaka. 1962. 13. P. 142. РЖХим. 1963. 19Г50.
12. Хагивара К., Мураки И. // Jap. Analyst. 19. P. 1022. РЖХим. 1962. 11Д87.
13. Брыкина Г.Д., Крысина Л.С., Иванов В. М. // ЖАХ. 1988. 43. № 9. С. 1547.
14. Лобанов Ф.И., Нуртаева Г.К., Ергожин Е.Е. Экстракция комплексных ионов металлов с пиридиновыми оксиазосоединениями. Алма-Ата, 1983.

Поступила в редакцию 18.06.96