

УДК 543.422:54.412.2:541.49

## СОРБЦИЯ КОМПЛЕКСА ПИРОКАТЕХИНОВОГО ФИОЛЕТОВОГО С МОЛИБДЕНОМ(VI) НА АНИОНИТЕ АВ-17xВ

Ю.А. Барбалат, В.М. Иванов, Т.В. Поленова, Н.В. Федорова

*(кафедра аналитической химии)*

С использованием методов твердофазной спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения изучена сорбция различных форм пирокатехинового фиолетового (ПКФ) и его комплекса с Mo(VI) на анионите АВ-17x8. Установлено, что в оптимальных условиях сорбируется преимущественно монолигандный комплекс. Проведена аналогия свойств изученной системы Mo(VI) – ПКФ – анионит и системы Mo(VI) – ПКФ – КПАВ. Показано, что использование сорбции на анионите повышает чувствительность и контрастность фотометрической реакции Mo(VI) с ПКФ. Исследованная система Mo(VI) – ПКФ – анионит может быть рекомендована для разработки сорбционно-фотометрического и тест-метода определения Mo(VI).

Успешное проведение экологического мониторинга требует наличия широкого спектра тест-методов для определения всех видов антропогенных загрязнителей и, в частности, ионов металлов.

Основной принцип всех химических тест-методов заключается в использовании хорошо известных аналитических реакций и реагентов в условиях и формах, которые дают визуальный, легко фиксируемый эффект, например интенсивность окраски сорбента после сорбции комплексов металлов с органическими реагентами.

Такие реагенты должны обладать широкой селективностью, высокой чувствительностью определения конкретных ионов металлов, способностью образовывать стабильные комплексы, легко наноситься на органические или неорганические носители, обеспечивать контрастность реакции комплексообразования ( $\Delta\lambda \geq 150$  нм) и быть устойчивыми в форме приготовленных для анализа растворов.

Этим требованиям могут удовлетворять представители органических реагентов трифенилметанового ряда, к числу которых относится пирокатехиновый фиолетовый (ПКФ) (3, 3', 4'-триоксифуксин-2''-сульфоновая кислота).

Настоящая работа посвящена изучению сорбции ПКФ и его анионного комплекса с Mo(VI) на сильноосновном анионите АВ-17x8 и оценке аналитических возможностей сорбционно-фотометрической реакции в системе ПКФ – Mo(VI) – анионит для последующей разработки тест-метода определения Mo(VI).

### Экспериментальная часть

Исходный раствор Mo(VI) готовили растворением точной навески молибдата натрия в воде. Концентрацию раствора проверяли титриметрически [1] с использованием стандартного раствора нитрата свинца, который готовили по точной навеске соли. Раствор ПКФ готовили по точной навеске препарата в воде. Для создания необходимой кислотности использовали растворы  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , NaOH и  $\text{NH}_3$ . Все реактивы имели квалификацию "х.ч.". В качестве сорбента использовали анионит АВ-17x8 в С1-форме, фракции 0.25 – 0.50 мм. Навески сорбента брали на торсионных весах "ВТ-500". Значения pH растворов измеряли на универсальном иономере "ЭВ-74" со стеклянным

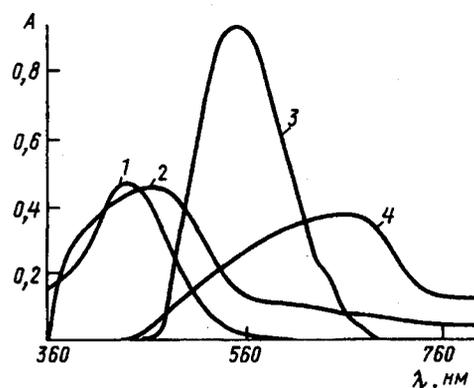


Рис. 1. Спектры поглощения ПКФ и его комплекса с Mo(VI) (pH 3.5): 1 – водный раствор ПКФ, 2 – ПКФ на сорбенте, 3 – водный раствор комплекса, 4 – комплекс на сорбенте

Таблица 1

Характеристики различных форм ПКФ в водном растворе

Форма	Область pH	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм
$H_4L$	< 3	550
$H_3L^-$	3 – 7	440
$H_2L^{2-}$	8 – 10	595
$HL^{3-}$	10 – 11	495
$L^{4-}$	12 – 14	–

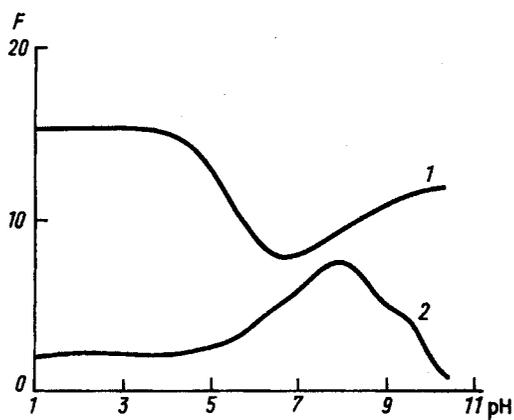


Рис. 2. Зависимость функции  $F$  от кислотности растворов для различных форм ПКФ: 1 –  $H_3L^-$  при  $\lambda = 440$  нм, 2 –  $H_2L^{2-}$  при  $\lambda = 595$  нм,  $c_{\text{ПКФ}} = 2 \cdot 10^{-5}$  М

электродом. Фотометрирование растворов и твердой фазы проводили на фотоэлектроколориметре “КФК-3” или спектрофотометре “Hitachi-124”, используя кюветы с  $l = 1$  см и  $l = 1$  мм для растворов и твердой фазы соответственно. Коэффициент диффузного отражения  $R$  измеряли на колориметре “Спектротон” (Чирчикское ОКБА). Функцию  $F$  пересчитывали по формуле Гуревича – Кубелки – Мунка:

$$F = (1 - R)^2 / 2R.$$

Для построения зависимостей функции  $F$  от различных параметров учитывали сигнал контрольного опыта. Эксперименты по изучению сорбции ПКФ и его комплекса с  $Mo(VI)$  проводили в градуированных пробирках с притертыми пробками емкостью 20 мл. Объемы растворов составляли 20 мл, масса смолы – 0.3 г, время достижения сорбционного равновесия – 10 мин. Равновесную концентрацию ПКФ в водной среде после сорбции ( $c$ , моль/л) находили по градуировочному графику, построенному для формы реагента  $H_3L^-$  при pH 3.5 и  $\lambda = 440$  нм:

$$A = (0.06 \pm 0.05) + (1.04 \pm 0.09) \cdot 10^4 c. \quad (1)$$

Область его линейности соблюдается в интервале  $(1 - 8) \cdot 10^{-5}$  моль/л. Количество сорбированного реагента определяли по разности между его исходной концентрацией в системе и равновесной концентрацией в водном растворе. Равновесную концентрацию  $Mo(VI)$  в водном растворе после сорбции ( $c$ , моль/л) находили по градуировочному графику, построенному для его комплекса с ПКФ в водном растворе при pH 3.5 и  $\lambda = 550$  нм:

$$A = 0.06 + (3.4 \pm 0.3) \cdot 10^4 c. \quad (2)$$

Область его линейности соблюдается в интервале концентраций  $1 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-5}$  М.

Предел обнаружения ионов  $MoO_4^{2-}$  составляет 0.32 мкг/мл.

### Результаты и их обсуждение

Молекула ПКФ ( $H_3L^-$ ) содержит *o*-дифенольную и *o*-фенолкарбонильную группировки, а также сульфогруппу и в водных растворах способна последовательно отщеплять протоны трех фенольных групп соответственно трем значениям  $K_a$  [2, 3]:  $pK_{a1} = 7.82$ ;  $pK_{a2} = 9.76$ ;  $pK_{a3} = 11.73$ . При этом спектр ПКФ претерпевает существенные изменения. Оптимальные интервалы pH существования и максимумы спектров поглощения форм ПКФ в водных растворах представлены в табл.1.

Снять спектр формы  $L^{4-}$ , а также изучить влияние pH на сорбцию формы  $HL^{3-}$  не удалось из-за невоспроизводимости результатов, которая, по-видимому, связана с разложением ПКФ в щелочных растворах при  $pH > 11$ .

Спектральные полосы поглощения водных растворов форм  $H_3L^-$ ,  $H_2L^{2-}$  и  $HL^{3-}$  соответствуют полосам в спектрах диффузного отражения этих же форм. Однако полоса поглощения сорбированной формы  $H_3L^-$ , наблюдаемая в спектре диффузного отражения, смещена на 20 нм в длинноволновую область по сравнению с полосой, характерной для водных растворов этой же формы. Указанный сдвиг фиксируется и методом твердофазной спектрофотометрии (рис. 1, кривые 1 и 2).

Форма  $H_3L^-$  сорбируется в интервале pH 1–4, далее начинается ионизация по первой ступени (рис. 2, кривая 1). Образующаяся диссоциированная форма  $H_2L^{2-}$  меняет свои спектральные характеристики. В результате наложения спектров поглощения форм  $H_3L^-$  и  $H_2L^{2-}$  на кривой  $F = f(pH)$  наблюдается минимум при pH 6.5. Это объяснение подтверждается кривой зависимости

Таблица 2

Результаты исследования сорбции ПКФ  
(рН = 3.5)

$c_{\text{исх}} \cdot 10^5, \text{M}$	$c_p \cdot 10^5, \text{M}$	$m_{\text{сорб}} \cdot 10^6,$ моль / г
0.6	0.2	0.40
2.3	0.5	1.51
3.7	0.8	2.48
4.5	1.0	3.03
6.0	1.4	3.98
6.8	1.8	4.50
7.5	2.2	4.99
8.4	2.7	5.57
9.0	3.3	5.90
9.2	3.6	6.08
9.3	4.3	6.10
9.4	4.8	6.21
9.5	5.5	6.25
9.8	6.2	6.28
10.0	6.8	6.28

$F = f(\text{pH})$ , полученной для формы  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$  при  $\lambda = 595 \text{ нм}$  (рис. 2, кривая 2).

Отметим, что хотя  $\epsilon_{\text{мол}}$  обеих форм  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$  и  $\text{H}_3\text{L}^-$  довольно близки [4], тем не менее  $F_{\text{макс}}$  ( $\text{H}_3\text{L}^-$ ) в два раза превышает  $F_{\text{макс}}$  ( $\text{H}_2\text{L}^{2-}$ ) (рис.2). Кроме того, в результате сорбции ПКФ из кислых растворов (форма  $\text{H}_3\text{L}^-$ ) они обесцвечивались в отличие от щелочных растворов реагента (форма  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$ ), сохраняющих окраску после сорбции. Эти факты позволяют сделать вывод о том, что двухзарядная форма ПКФ сорбируется хуже, чем однозарядная. По-видимому, это связано с делокализацией заряда, образующегося в результате отщепления протона ОН-группы [5]. При рН 3.5 изучена сорбция формы  $\text{H}_3\text{L}^-$ , превалирующей в области рН 3 – 4, поскольку именно в этой области оптимальна сорбция комплекса реагента с  $\text{Mo(VI)}$  (табл. 2).

Форма изотермы относится к классу L-изотерм, характерном для монослойной сорбции умеренно растворимых соединений [6]. Рассчитанная полная обменная емкость (ПОСЕ) составляет  $6.27 \cdot 10^{-6}$  моль/г. Отметим, что сорбция ПКФ происходит необратимо: реагент удалось лишь частично десорбировать сильнокислыми растворами и не удалось сильнощелочными. По-видимому, механизм

сорбции реагента носит характер не чисто ионный. Из-за отсутствия однозначной информации из литературных источников об образовании однороднолигандного комплекса  $\text{Mo(VI)}$  с ПКФ данная система была изучена предварительно в водном растворе. Максимум светопоглощения комплекса наблюдается при 550 нм. Тот же максимум характерен для формы ПКФ в сильнокислой среде, протонированной по карбонильной группе (табл. 1), что подтверждает участие *o*-фенолкарбонильной группировки реагента в комплексообразовании.

Установлено, что для процесса комплексообразования в данной системе оптимальным является интервал рН 3–4 (рис. 3, кривая 1). Снижение процесса комплексообразования при рН < 3 и рН > 4 объясняется, по-видимому, протонированием реакционноспособной формы реагента  $\text{H}_3\text{L}^-$  в первом случае и гидролизом иона металла во втором.

При сорбции комплекса  $\text{Mo(VI)}$  на анионите наблюдается сдвиг его полосы поглощения в длинноволновую область спектра на 110 нм. Максимум спектров поглощения и диффузного отражения сорбированного комплекса находится в области 660 нм (рис.1, кривые 3 и 4).

Из литературных источников известно, подобный сдвиг в спектре поглощения комплекса  $\text{Mo(VI)}$  с ПКФ наблюдается при образовании его ионного ассоциата с катионными поверхностно-активными веществами (КПАВ) в водном растворе [7, 8]. На основании этого мы предположили, что в результате сорбции комплекса на анионите отщепляется второй протон реагента, и осуществляется многоцентровое взаимодействие комплекса с ионогенными группировками сорбента.

Вследствие такого взаимодействия хромофорная  $\pi$ -электронная система молекулы претерпевает суще-

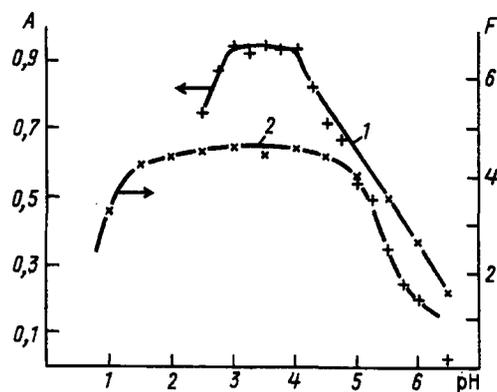


Рис. 3. Влияние кислотности среды на комплексообразование в системах: 1 –  $\text{Mo(VI)}$  – ПКФ ( $\lambda = 550 \text{ нм}$ ), 2 –  $\text{Mo(VI)}$  – ПКФ – сорбент ( $\lambda = 660 \text{ нм}$ ),  $c_{\text{ПКФ}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $c_{\text{M}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Таблица 3

Результаты исследования сорбции комплекса Мо(VI) с ПКФ (рН 3.5)

$c_{\text{исх}} \cdot 10^5, \text{M}$	$c_p \cdot 10^5, \text{M}$	$m_{\text{сорб}} \cdot 10^7, \text{моль / г}$
0.1	0.13	0.0
0.4	0.25	1.0
0.8	0.65	1.1
1.0	0.80	1.3
1.6	1.27	2.2
2.0	1.50	3.3
2.6	1.90	4.7
3.0	2.20	5.3

ственные искажения, которые приводят к смещению спектральной полосы комплекса. Аналогичный эффект наблюдался при сорбции комплекса Мо(VI) с ПКФ на кремнеземе с химически закрепленными группами пропиламина [9].

Сорбция комплекса Мо(VI) с ПКФ максимальна в интервале рН 1.5 – 4.0 (рис. 3, кривая 2). Таким образом, оптимальная область рН комплексообразования на поверхности сорбента расширяется в сторону кислой среды по сравнению с интервалом рН комплексообразования в водном растворе. Из литературы известно [10], что введение КПАВ в систему Мо(VI) – ПКФ в растворе также сдвигает комплексообразование в более кислую область, что объясняется усилением кислотных свойств реагента при взаимодействии с КПАВ. Совпадение этих эффектов подтверждает тот факт, что влияние анионита на исследуемую систему подобно влиянию КПАВ.

Изотерма сорбции комплекса (табл. 3) имеет более сложный характер по сравнению с аналогичной зависимостью для реагента. С нашей точки зрения, S-образный характер изотермы сорбции комплекса свидетельствует прежде всего о конкурирующем влиянии сорбции реагента на сорбцию комплекса. Полученная по результатам экспериментов величина ПОСЕ составляет  $7.8 \cdot 10^{-7}$  моль/г.

Методами сдвига равновесий и изомольярных серий установлено, что сорбируемый комплекс Мо(VI) с ПКФ отвечает соотношению металл : реагент = 1 : 1.

Для изучения возможности аналитического применения исследуемой системы для определения

Мо(VI) построен градуировочный график  $F = f(c)$ , где  $c$  – концентрация иона  $\text{MoO}_4^{2-}$

$$F = (0.3 \pm 0.2) + (1.4 \pm 0.1) c \quad (3)$$

Интервал линейности составляет 0–3 мкг иона  $\text{MoO}_4^{2-}$  в 20 мл в отличие от градуировочного графика комплекса в водном растворе, для которого закон Бера соблюдается вплоть до 0.1 мг иона  $\text{MoO}_4^{2-}$  в 20 мл. Такое существенное сужение интервала линейности наблюдается для водных растворов системы Мо(VI) – ПКФ – КПАВ [11], что еще раз подтверждает близость ее свойств к свойствам исследуемой системы.

Однако, как нами установлено экспериментально, для тест-метода определения Мо(VI) с использованием шкалы окрашенных столбиков сорбента интервал линейности может быть расширен до 10 мкг иона  $\text{MoO}_4^{2-}$  в 20 мл. Для аналитического использования системы удобнее использовать сорбент, предварительно модифицированный реагентом. Полученные результаты для  $F = f(c)$  с использованием модифицированного и немодифицированного сорбента подчиняются одной зависимости (3). Предел обнаружения 0.3 мкг/20 мл в 20 раз ниже по сравнению с прямой фотометрией в водных растворах комплекса. Максимально возможный объем водной фазы для извлечения молибдат-ионов в данных условиях (рН 3.5,  $t_{\text{сорб}} = 10$  мин) при использовании модифицированного ПКФ анионита составляет 100 мл, 10-кратный избыток вольфрамат-иона позволяет определять молибдат-ион с погрешностью, не превышающей 4%.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., 1962. С. 214.
2. Mushran S.P., Prakash O., Awasthi I.N. // *Analyt. Chem.* 1967. 39. P. 1307.
3. Ruba O., Cifka T., Malat M., Suk V. // *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1956. 21. P. 349.
4. Чернова Р.К., Харламова Л.Н., Гурьев К.А. // *ЖАХ.* 1975. 30. С. 1065.
5. Чернова Р.К. // *Изв. вузов. Хим. и хим. технология.* 1978. 21. С. 46.
6. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М., 1986. С. 21.
7. Чернова Р.К. // *Заводск. лаб.* 1989. 55. С. 14.
8. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М., 1991. С. 93.
9. До Ван Тхань, Фадеева В.И., Тихомирова Т. И. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия.* 1991. 32. С. 38.
10. Саввин С.Б. // *ЖАХ.* 1981. 36. С. 9.
11. Посторонко А.И. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1988.