

УДК 543.54:543.42.546.56+546.7

Тест-системы для определения Cu, Fe, Co на основе дисперсных кремнеземов, модифицированных полигексаметиленгуанидином и сульфопроизводными органических реагентов

В.Н. Лосев*, С.Л. Дидух

*Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»
Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79¹*

Received 5.03.2010, received in revised form 12.03.2010, accepted 19.03.2010

Разработаны тест-методики определения меди, железа и кобальта с пределами визуального обнаружения 0,05, 0,01 и 0,1 мкг соответственно, с использованием тест-средств на основе кремнезема, последовательного модифицированного полигексаметиленгуанидином линейного строения и рядом сульфопроизводных органических реагентов: 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислоты, 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислоты, пирокатехин-3,5-дисульфокислоты, 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты и 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты.

Ключевые слова: тест-системы, модифицированный кремнезем, полигексаметиленгуанидин, сульфопроизводные органических реагентов, медь, железо, кобальт.

Наиболее важным звеном в системе химического анализа является аналитическая лаборатория, имеющаяся на любом предприятии или научно-исследовательском институте химического, металлургического и других отраслей. Задача аналитической лаборатории – обеспечение своевременного и достоверного химического анализа. Однако в ряде случаев необходимо проведение анализа непосредственно на месте нахождения анализируемого объекта. В частности, это необходимо при проведении экспресс-контроля за содержанием ионов металлов в технологических растворах гидрохимических производств и

скрининге природных и техногенных вод непосредственно на месте их пробоотбора. Эти задачи успешно решаются с использованием тест-методов [1].

Все химические тест-методы определения ионов металлов основаны на использовании реагентов и аналитических реакций с их участием в условиях и формах, обеспечивающих получение визуально наблюдаемого и легко измеряемого эффекта. В большинстве случаев в качестве тест-средств берут органические реагенты, закрепленные на поверхности твердых веществ различной природы (бумагах, тканях, дисперсных оксидах кремния и

* Corresponding author E-mail address: vesol@online.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

т.п.). В этой связи при создании тест-средств для определения ионов металлов особое значение приобретают свойства используемых органических реагентов, в первую очередь их максимальная селективность по отношению к определяемому элементу.

Широкое распространение в качестве матрицы получили дисперсные оксиды кремния – кремнеземы. Существуют два основных способа нековалентной иммобилизации кремнезема органическими реагентами: «золь-гель»-метод и импрегнирование органических реагентов на его поверхность [2, 3]. Первый способ заключается во введении в раствор в процессе полимеризации алкоксидов кремния соответствующих аналитических реагентов и характеризуется длительностью процедуры получения сорбента и трудностями контроля процесса гелеобразования. Фиксация молекул реагента в трехмерной сетке геля приводит к ухудшению кинетики сорбции. Основу второго способа составляет обработка кремнеземов водными или водно-органическими растворами реагентов, что приводит к недостаточно прочному их закреплению на поверхности кремнеземов. При использовании обоих методов невозможно осуществить эффективное закрепление на поверхности кремнеземов широкого класса органических реагентов, имеющих в своем составе отрицательно заряженные сульфогруппы. Трудности закрепления сульфопроизводных органических реагентов на поверхности кремнеземов обусловлены взаимным отталкиванием сульфогрупп реагентов и депротонированных поверхностных силанольных групп.

Для закрепления сульфопроизводных органических реагентов нами предложено [4] создание на поверхности кремнезема промежуточного органического слоя, имеющего эффективный положительный заряд, путем

предварительной обработки поверхности кремнезема полигексаметиленгуанидином (ПГМГ) линейного строения. Прочное закрепление ПГМГ осуществляется за счет образования многоцентровых водородных связей между его аминогруппами и гидроксильными группами поверхности. Закрепление органического реагента происходит за счет электростатического взаимодействия отрицательно заряженных сульфогрупп органического реагента с протонированными аминогруппами ПГМГ, не участвующими в образовании водородных связей с поверхностными гидроксильными группами. Такой подход позволяет закрепить на поверхности кремнезема любые сульфопроизводные органических реагентов.

Цель настоящей работы – разработка тест-методик определения железа, меди, кобальта с использованием тест-систем на основе кремнезема, последовательно модифицированного полигексаметиленгуанидином линейного строения и сульфопроизводными органических реагентов.

Экспериментальная часть

В качестве основы для синтеза сорбентов использовали кремнезем марки Силохром С-120 (фракция 0,1-0,2 мм, удельная поверхность 120 м²/г, средний диаметр пор 45 нм).

Для модифицирования поверхности кремнезема использовали водные растворы органических комплексообразующих реагентов: 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты – нитрозо-R-соль (**НРС**) квалификации «х.ч.», 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислоты – батофенантролин (**Batophen**) и 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислоты – батокупроин (**Batocupr**) фирмы Aldrich, пирокатехин-3,5-дисульфокислоты – тайрон (**Tiron**) квалификации «х.ч.», 1,8-диокинафталин-3,6-дисульфокислоты – хро-

мотроповая кислота (**ЖК**) квалификации «х.ч.».

Синтез сорбентов SiO₂-ПГМГ-Реагент. К навеске (10 г) кремнезёма при постоянном перемешивании в течение 30 мин по каплям добавляли 100 мл 1 %-ного раствора ПГМГ, затем сорбент промывали деионизованной водой. Степень промывки сорбента определяли качественным анализом промывных вод на присутствие ПГМГ. Затем высушивали сорбент при температуре 80 °С. Далее к полученному сорбенту (*SiO₂-ПГМГ*) добавляли 50 мл 0,01-0,04 %-ного раствора реагента, перемешивали в течение 10 мин, раствор декантировали. Сорбент дважды промывали деионизованной водой, отделяли сорбент (*SiO₂-ПГМГ-Реагент*) от раствора декантации и сушили на воздухе.

Содержание ПГМГ в водной фазе до и после сорбции контролировали методом титрования в двухфазной системе – «вода-хлороформ» с использованием в качестве индикатора бромфенолового синего в присутствии додецилсульфата натрия.

Степень извлечения органических реагентов кремнезёмами, предварительно модифицированными ПГМГ, определяли по анализу водной фазы до и после сорбции спектрофотометрическим методом по характеристичным полосам поглощения реагентов в водном растворе.

Сорбция ионов металлов. При изучении сорбции в статическом режиме в градуированную пробирку с притертой пробкой вводили раствор металла в хлороводородной или азотной кислоте, добавляли NaOH для создания необходимого значения pH и воду до общего объема 10 мл. При сорбции железа(III) и меди(II) добавляли 1 мл 0,1 М раствора гидроксилamina для восстановления до Fe(II) и Cu(I) соответственно. Затем вносили 0,1 г сорбента (*SiO₂-ПГМГ-Реагент*), пробирку

плотно закрывали и перемешивали в течение 1-10 мин. Раствор отделяли от сорбента и определяли в нем остаточное содержание элемента атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Analyst 800 (Perkin-Elmer, США). Сорбент помещали во фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения (R) в диапазоне 380-720 нм на спектрофотокориметре Пульсар. Спектры приведены в координатах $F(R)=(1-R)^2/2R$ – функция Гуревича-Кубелки-Мунка – длина волны, нм.

Результаты и их обсуждение

В диапазоне pH 2-9 степень извлечения ПГМГ неизменна и составляет 10 % (рис. 1). При pH<1 и pH>9 степень извлечения ПГМГ возрастает, что связано с дальнейшей протонизацией (при pH<1) и образованием на поверхности кремнезёма полимолекулярных слоев ПГМГ, которые удаляются обработкой водными растворами с pH 2-8. После обработки на поверхности остается мономолекулярный слой ПГМГ. При pH>10 начинается разрушение поверхностного слоя кремнезёма с увеличением эффективной поверхности, что приводит к увеличению степени извлечения ПГМГ.

Максимальная степень извлечения сульфопроизводных органических соединений достигается в диапазоне pH 2-9 (рис. 2), совпадающем с областью устойчивости слоя ПГМГ на поверхности кремнезёмов. При pH < 2 и pH > 9 происходит смывание органических реагентов с поверхности сорбента. В области максимального извлечения поверхностный ансамбль органических соединений устойчив в водных растворах в течение длительного времени.

В процессе последовательной обработки кремнезёма на поверхности образуется супрамолекулярный ансамбль из

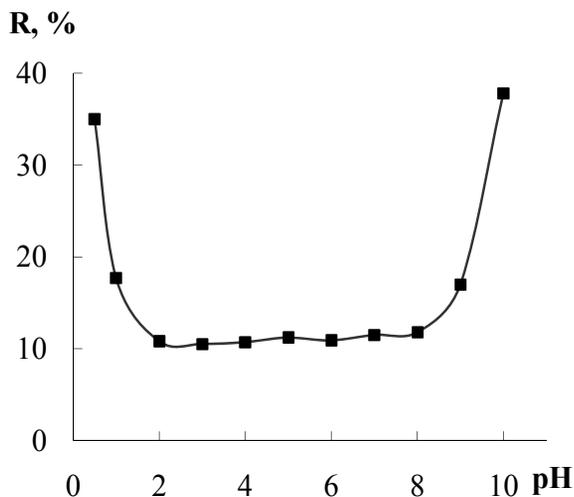


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ПГМГ кремнезёмом Силохром С-120 от pH (0,1 г кремнезёма, $C_{\text{ПГМГ}} = 1$ г/л, $V_{\text{ПГМГ}} = 10$ мл)

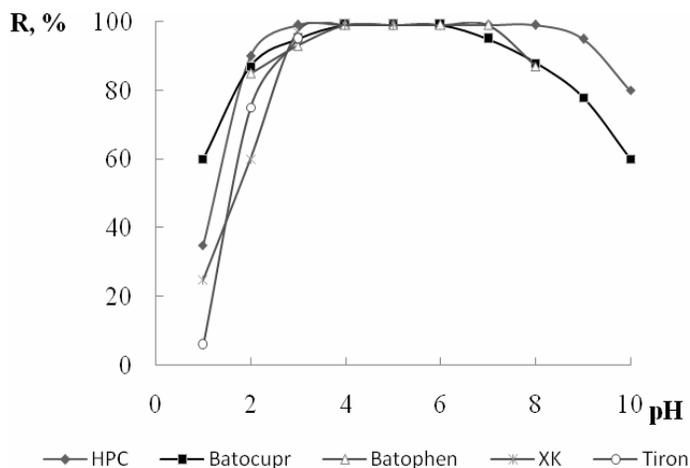


Рис. 2. Зависимость степени извлечения сульфопроизводных органических реагентов кремнезёмом Силохром С-120 модифицированным ПГМГ ($C_R = 10^{-4}$ М, $V = 10$ мл, 0,1 г SiO_2 -ПГМГ)

трех реагентов, связанных между собой межмолекулярными силами. Поверхность кремнезёма в данном случае может быть представлена как макромолекула (надмолекула) с большим количеством гидроксогрупп [5]. Возможная структура супрамолекулярного ансамбля на поверхности кремнезёма, последовательно модифицированного ПГМГ и 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислотой, приведена на рис. 3.

Предлагаемый способ модифицирования поверхности кремнезёмов позволяет получать сорбенты с контролируемой поверхностной концентрацией функциональных групп, что имеет важное значение при разработке сорбционно-фотометрических и тест-методик определения элементов. Так, в сорбционно-фотометрических методиках для достижения низких пределов обнаружения необходимо, чтобы количество групп на поверхности сорбента было максимально возможным [6].

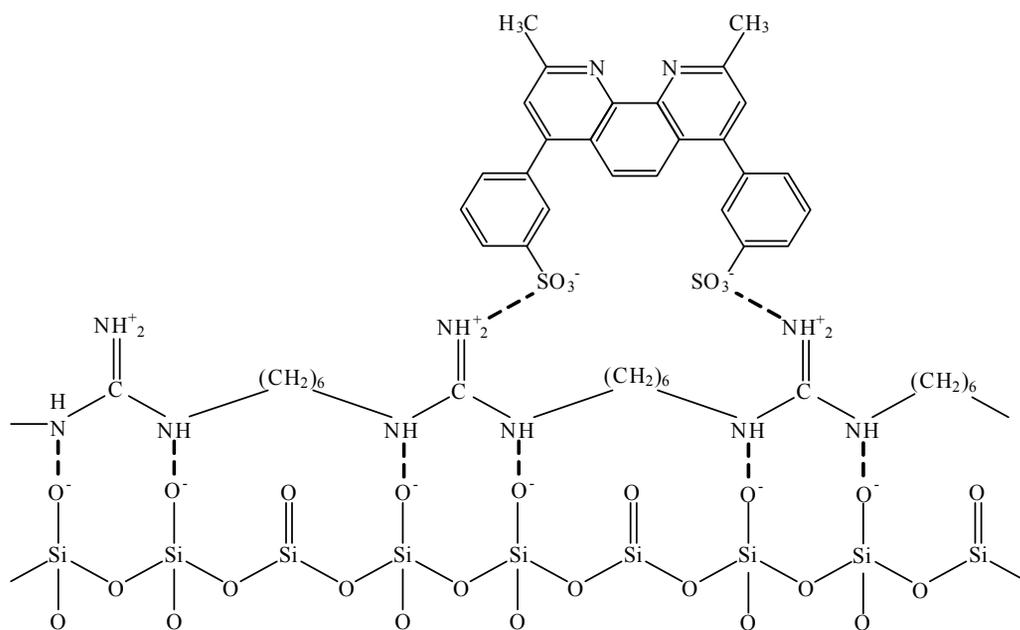


Рис. 3. Структура поверхности кремнезема, модифицированного ПГМГ и 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислотой

В процессе сорбции ионов металлов на поверхности кремнезёмов, модифицированных ПГМГ и сульфопроизводными органических реагентов, развивается интенсивная окраска, аналогичная окраске координационных соединений ионов металлов, образующихся в водных растворах. Образование интенсивно окрашенных комплексов кобальта(III) с НРС, железа(II) с батофенатролином, тайроном и хромотроповой кислотой, меди(II) с батокупроином на поверхности сорбентов использовано при разработке тест-методик определения элементов в вариантах цветных шкал и индикаторных трубок. Оптимальные условия извлечения ионов металлов и образования окрашенных соединений на поверхности сорбентов приведены в таблице.

Метод цветных шкал. Простота метода цветных шкал послужила причиной его широкого распространения. Метод основан на визуальном определении концентрации элементов по интенсивности окраски сорбентов [1]. Для создания тест-методик

определения меди использовали кремнезём, модифицированный батокупроином, для определения железа – батофенатролином, тайроном и хромотроповой кислотой, для кобальта – нитрозо-R-солью.

Методика тест-определения. В ряд пробирок с притертыми пробками вводили раствор соответствующего иона металла в концентрациях, покрывающих диапазон линейности градуировочного графика. Растворами NaOH или добавлением буферных растворов доводили до pH, соответствующего области максимальной степени извлечения и интенсивности окраски (таблица), вносили 0,1 г сорбента, пробирки закрывали пробками и интенсивно перемешивали в течение 5-10 мин. Растворы отделяли от сорбентов декантацией, сорбенты переносили в соответствующие ячейки фторопластовой пластины последовательно с увеличением концентрации металла (рис. 4). В ячейку отдельной пластины вносили сорбент с неизвестной концентрацией иона металла. Перемещением вдоль

Таблица. Оптимальные условия извлечения ионов металлов и образования окрашенных соединений на поверхности сорбентов

Элемент	Сорбент	Область pH		Максимум спектра диффузного отражения, нм	Диапазон определяемых содержаний, мкг металла на 0,1 г сорбента
		Максимального извлечения иона металла ($\geq 99\%$)	Максимальной интенсивности окраски поверхностного комплекса		
Cu(I)	SiO ₂ -ПГМГ-Batocupr	2 – 8	6 – 8	480	0,01 – 15
Fe(II)	SiO ₂ -ПГМГ-Batophen	4 – 6	4 – 6	530	0,005 – 6
	SiO ₂ -ПГМГ-Tiron	3 – 7	6 – 7	500	0,1 – 20
Fe(III)	SiO ₂ -ПГМГ-ХК	3 – 7	3 – 4	430 – 440	1 – 20
Co(II)	SiO ₂ -ПГМГ-НРС	5 – 8	5 – 8	510	0,1 – 10

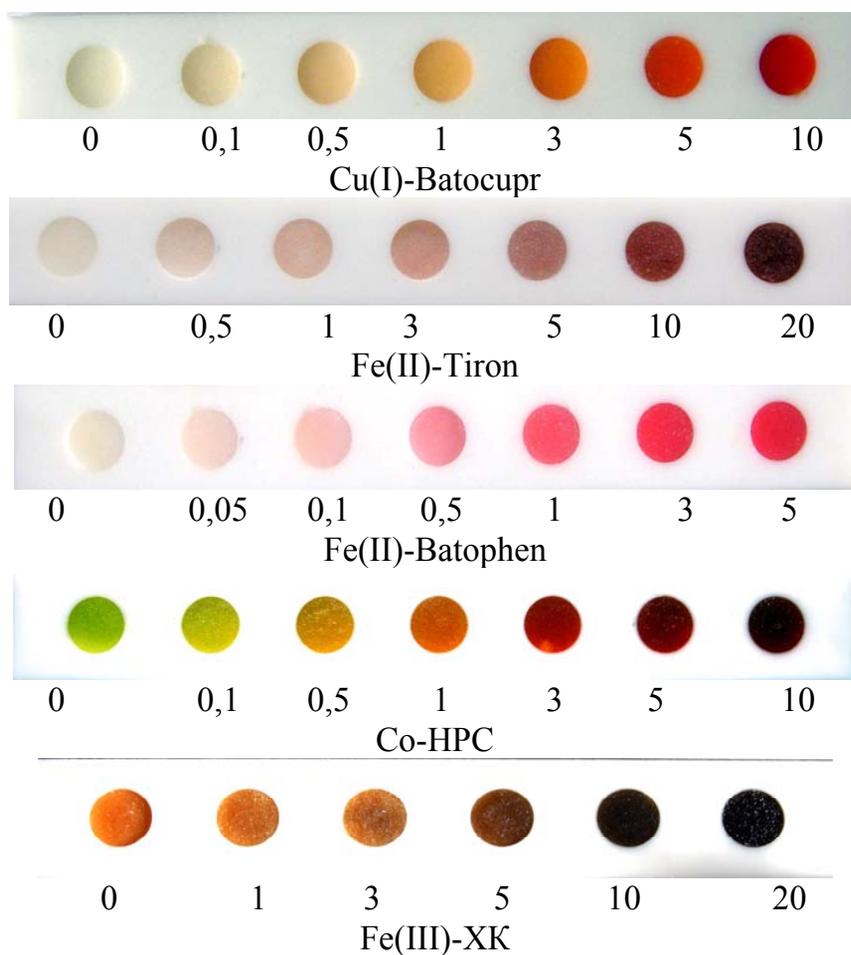


Рис. 4. Цветовые шкалы для визуального тест-определения меди, железа и кобальта. Концентрации приведены в мкг/0,1 г сорбента

контрольной пластины визуально подбирали соответствие окраски сорбента с неизвестной концентрацией металла окраске сорбента в контрольной пластине. Цветовая шкала после высыхания сорбентов устойчива в течение длительного времени (более 6 месяцев).

На рис. 4 приведены цветовые шкалы для определения меди, железа и кобальта. Визуально минимально определяемые концентрации металлов, рассчитанные в соответствии с рекомендациями [6], составляют: 0,05 мкг Cu (батокупроин), 0,01 мкг Fe (батифенантролин), 0,5 мкг Fe (тайрон), 1,0 мкг Fe (ХК), 0,1 мкг Co (НРС).

Определение элементов по методу цветовых шкал может быть упрощено. Для этого в ряд пробирок вводили растворы ионов металлов с неизвестной и известными концентрациями, вносили 0,1 г сорбента, интенсивно перемешивали в течение 5 мин и после осаждения сорбента на дно пробирок визуально определяли неизвестную концентрацию металлов по окраске сорбентов непосредственно в пробирке.

Разработанный способ закрепления на поверхности кремнезема сульфопроизводных органических реагентов позволяет получать тест-средства с различными органическими реагентами, отличающимися селективностью к определяемому элементу и различной чувствительностью его определения, как это показано на примере определения железа с использованием батифенантролина, тайрона и хромотроповой кислоты, нековалентно закрепленными на поверхности кремнезема (рис. 4).

Метод индикаторных трубок. Достоинствами метода индикаторных трубок является возможность пропускания через сорбент любого заданного объема раствора, что обеспечивает варьирование минимально определяемой концентрации элемента и ее

достоверное установление по длине окрашенной зоны [1].

Для ввода анализируемых растворов в индикаторные трубки (внутренний диаметр 2 мм, высота 5 см, высота сорбента 3 см, 0,2 г сорбента) использовали прокачивание определенного объема раствора при помощи перистальтического насоса – режим «пропускание», позволяющий, за счет большего объема анализируемого раствора, обеспечивать большую чувствительность и точность определения.

При определении металлов с помощью индикаторных трубок поддерживается значение pH раствора, обеспечивающее их количественную сорбцию и максимальную окраску.

Методика тест-определения. Индикаторные трубки заполняли сухим сорбентом и прокачивали 20 мл раствора при помощи медицинского шприца. В результате пропускания раствора происходило окрашивание сорбентов в индикаторных трубках. Длина окрашенной зоны увеличивалась пропорционально увеличению концентрации элемента в анализируемом объеме раствора (рис. 5). Содержание меди или железа в анализируемых растворах определяли по длине окрашенной зоны и эталонной шкале, построенной в аналогичных условиях при пропускании растворов с известными концентрациями металлов. На рис. 5 в качестве примера приведена фотография индикаторных трубок для определения меди с использованием сорбента SiO₂-ПГМГ- Batocupr.

При использовании индикаторных трубок, заполненных сорбентами SiO₂-ПГМГ- Batocupr и SiO₂-ПГМГ- Batophen, пределы обнаружения меди(I) и железа(II) составляют 0,05 мкг и 0,01 мкг, что при использовании 20 мл раствора соответствует пределам обнаружения 2,5 и 0,5 мкг/л.

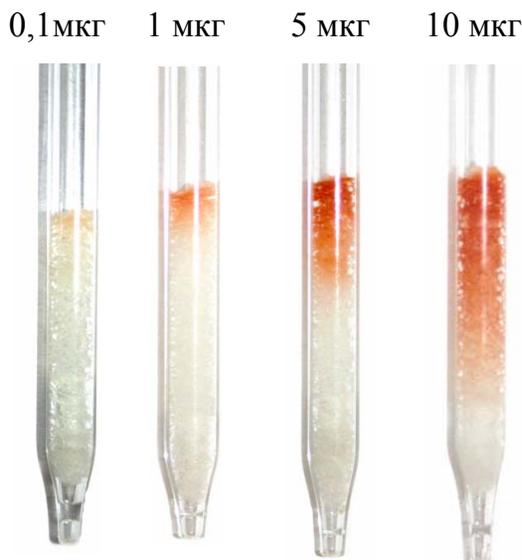


Рис. 5. Тест-определение меди (I) с помощью индикаторных трубок (0,2 г сорбента SiO₂-ПГМГ- Batocupr, V=20 мл, pH 6,3)

Разработанные тест-методики определения железа и меди с использованием индикаторных трубок обладают пределами обнаружения, сопоставимыми с пределами обнаружения, достигаемыми современными атомно-спектроскопическими методами: атомно-эмиссионным (с индуктивно связанной плазмой) и атомно-абсорбционным с пламенной атомизацией. Тест-методики не требуют сложного и дорогостоящего оборудования, а способ получения сорбентов

с использованием распространенных и доступных реагентов отличается простотой выполнения операций и не требует специальной подготовки химика. Тест-методики использованы при определении меди в промывных водах участка травления медных трубок и железа в бутилированных минеральных водах. Воспроизводимость результатов визуального определения концентрации металла (s), рассчитанная в соответствии с [6], составляет 0,2-0,3.

Список литературы

1. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002. 304 с.
2. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. М.: Наука, 2007. 320 с.
3. Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 7. С. 702–712.
4. Лосев В.Н., Трофимчук А.К. Супрамолекулярные сорбенты на основе дисперсных неорганических оксидов с фиксированными полигексаметиленгуанидином и комплексообразующими реагентами в неорганическом анализе / VIII научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Томск, 2008. С. 4.

5. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. 592 с.
6. Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Логинова Л.П., Островская В.М. Предел обнаружения в тест-методах анализа с визуальной индикацией. Влияющие факторы // Журнал аналитической химии. 2005. Т. 60. № 10. С. 1102-1109.

Test-Systems on the Basis of Dispersed Silicas, Modified With Polyhexamethylene Guanidine and Sulfoderivatives of Organic Reagents for Determination of Cu, Fe, Co.

Vladimir N. Losev and Svetlana L. Didukh
Research Engineering Center "Kristall"
Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

Test-procedures, using test-systems on the basis of silica, sequentially modified with polyhexamethylene guanidine of linear structure and the rang of sulfoderivatives of organic reagents (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenantrolinedisulfonic acid, 4,7-diphenyl-1,10-phenantrolinedisulfonic acid, pyrocatechin-3,5-disulfonic acid, 1,8-dioxynaphthalene-3,6-disulfonic acid and 1-nitroso-2-naphhol-3,6-disulfonic acid), for quantification of copper, iron and cobalt were developed. The detection limits was 0.05, 0.01 and 0.1 µg, respectively.

Keywords: test-procedures, modified silica, polyhexamethylene guanidine, sulfoderivatives of organic reagents, copper, iron, cobalt.
