Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2 (2012 5) 189-197
~ ~ ~

УДК 543.54:543.42.546.72

Тест-системы на основе кремнеземных тканей, модифицированных полиаминами и сульфопроизводными органических реагентов, для определения железа(II)

С.Л. Дидух*, В.Н. Лосев
Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл» Сибирского федерального университета, Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79 [1]

Received 05.06.2012, received in revised form 12.06.2012, accepted 19.06.2012

Предложен способ получения тест-систем на основе кремнеземных тканей, модифицированных полимерными полиаминами и 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислотой, 4,5-дигидрокси-1,3-бензендисульфокислотой и 1,8-дигидроксинафталин-3,6-дисульфокислотой. Разработана тест-методика с использованием тест-средства с функциональными группами 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислоты в варианте цветовой шкалы для определения содержания железа(II). Предел визуального обнаружения железа(II) составляет 0,005 мкг/мл, диапазон определяемых содержаний от 0,01 до 5 мкг/мл.

Ключевые слова: тест-системы, кремнеземные ткани, полиамины, сульфопроизводные органических реагентов, железо.

Благодаря современным методам анализа объектов окружающей среды – хромато-масс-спектрометрическим, атомно-спектроскопическим, молекулярно-спектроскопическим и биологическим – в большинстве случаев решена проблема определения загрязнителей вод, воздуха и почв в лабораторных условиях. Тем не менее все больше внимания уделяется методам анализа, которые возможно использовать не только в стационарных лабораторных условиях, но и непосредственно на месте отбора проб [1]. Этому условию удовлетворяют также химические тест-методы, которые основаны на визуальном определении содержания элементов в результате изменения окраски тест-средств или изменении длины окрашенной зоны [2].

Для определения металлов в природных и техногенных водах предложены различные тест-системы на основе полимерных материалов и дисперсных неорганических оксидов на бу-

* Corresponding author E-mail address: semdid@mail.ru
[1] © Siberian Federal University. All rights reserved

мажной и тканевой основе, которые модифицированы различными органическими реагентами [2-5]. В качестве органического реагента применяют комплексообразующие реагенты, изменяющие свою окраску при взаимодействии с определяемым ионом.

В последнее время исследуется возможность использования в качестве основы тест-средств искусственных и натуральных тканей, модифицированных органическими реагентами. Тканевые матрицы являются физически более прочными, химически стойкими по сравнению с бумагой и способны прочно удерживать реагенты за счет большого числа центров, которые притягивают полярные или ионные группы молекул красителя [6]. Кроме того, тканевая структура более однородна по сравнению с фильтровальной бумагой, что способствует уменьшению погрешности при определении концентрации элементов.

С использованием модифицированных тканевых матриц разработаны тест-методики определения бериллия и алюминия [7], редких элементов [8], меди, серы и прочих элементов, характеризующиеся экспрессностью, высокой чувствительностью и воспроизводимостью.

Применение водорастворимых сульфопроизводных реагентов упрощает процедуру получения тест-средств на основе неорганических оксидов и кремнеземов в частности. Для их эффективного закрепления на поверхности неорганического материала предложен способ [9], заключающийся в создании промежуточного слоя высокомолекулярных полиаминов, аминогруппы которых способны как к взаимодействию с поверхностными гидроксильными группами, так и с отрицательно заряженными сульфогруппами органических реагентов. С использованием данного подхода разработан ряд тест-систем для определения железа(II,III), кобальта(II), меди(I), характеризующихся низкими пределами обнаружения элементов [10].

Цель настоящей работы – разработка тест-систем для определения железа(II) с использованием кремнеземных тканей, модифицированных сульфопроизводными органических реагентов – батофенантролиндисульфокислоты, тайрона и хромотроповой кислоты.

Экспериментальная часть

В качестве основы для тест-систем выбраны три вида кремнеземных тканей: иглопробивной нетканый материал Supersil S (600 г/м^2), ткань марки КТ-11 (300 г/м^2) и ткань марки PS-600 (430 г/м^2).

Выбор кремнеземных тканей в качестве матрицы для тест-систем основывался на их доступности и невысокой стоимости, а также физических свойствах: отсутствии собственной окраски, механической и химической прочностью.

Для удаления органических соединений с поверхности кремнеземных тканей использовали прокаливание образцов в муфельной печи и обработку органическим растворителем – ацетоном. Примеси щелочных и щелочно-земельных элементов из кремнеземных тканей удаляли, выдерживая их в растворах хлороводородной кислоты различной концентрации. Поверхность кремнеземных тканей активировали 0,01 М раствором NaOH.

Для аминирования поверхности кремнеземных тканей использовали полимерные полиамины (ПА): полигексаметиленгуанидин (ПГМГ) и поли-(4,9-диоксадодекан-1,12-гуанидин) (ПДДГ) линейного строения.

В качестве комплексообразующих органических реагентов выбраны: 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислота (батофенантролин) фирмы Aldrich; пирокатехин-3,5-дисульфокислота (тайрон) квалификации «х.ч.», 1,8-диокинафталин-3,6-дисульфокислота (хромотроповая кислота) квалификации «х.ч.».

Методика получения тест-средств. Навеску ткани (10 г) последовательно промывали раствором ацетона, деионизованной водой, 4 М HCl в течение 72 ч, 0,01 М раствором NaOH, деионизованной водой. Затем при постоянном перемешивании в течение 30 мин по каплям добавляли 100 мл 0,1 %-ного раствора ПА, полученный сорбент (SiO_2-ПГМГ, SiO_2-ПДДГ) промывали деионизованной водой и высушивали при комнатной температуре. К полученному материалу добавляли 50 мл 0,004-0,04 %-ного раствора реагента, перемешивали в течение 15 мин, раствор декантировали. Сорбент (SiO_2-ПГМГ-Реагент, SiO_2-ПДДГ-Реагент) дважды промывали деионизованной водой, отделяли от раствора декантацией и сушили на воздухе в течение суток.

Степень извлечения полиаминов на кремнеземных тканях устанавливали по распределению полиамина между водной фазой и поверхностью материала. Содержание ПА в водной фазе до и после сорбции контролировали методом двухфазного титрования. Полиамины титровали в щелочной среде с помощью анионного стандартного раствора (додецилсульфата натрия) при добавлении в качестве индикатора бромфенолового синего. Титрование проводили в двухфазной системе – «вода-хлороформ».

Закономерности сорбции органических реагентов на неорганических оксидах определяли по анализу водной фазы до и после сорбции спектрофотометрическим методом по характеристичным полосам поглощения реагентов в водном растворе на спектрофотометре «Cary 100 Scan» (Varian, Австралия).

Стандартный раствор железа(III) с концентрацией 10 мкг/мл фирмы Merck. Стандартный раствор железа(II) получали восстановлением железа(III) гидроксиламином. Рабочие растворы готовили разбавлением стандартных растворов деионизованной водой.

Сорбция железа(II). Сорбцию изучали в статическом режиме при комнатной температуре. Для этого в химический стакан вводили раствор железа(III) в хлороводородной кислоте, добавляли 1,5 мл 0,1 М раствора гидроксиламина для восстановления Fe(III) до Fe(II), NaOH для создания необходимой кислотности, воду до общего объема 10 мл. Затем вносили 0,1 г сорбента SiO_2-ПГМГ-Реагент или SiO_2-ПДДГ-Реагент и перемешивали в течение 1-20 мин. После сорбции раствор отделяли от сорбента декантацией и определяли в нем остаточное содержание железа, сорбент помещали во фторопластовую кювету для измерения коэффициента диффузного отражения.

Контроль за распределением железа осуществляли по анализу водной фазы атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре «Solaar M6» (Perkin-Elmer, США) с пламенным атомизатором. pH растворов контролировали на pH-метре Seven Easy фирмы Mettler Toledo (Швейцария).

Спектры диффузного отражения сорбентов в диапазоне 380–720 нм регистрировали на спектрофотоколориметре «Пульсар». Спектры приведены в координатах F(R) – длина волны, нм, где F(R) – функция Гуревича-Кубелки-Мунка, рассчитывается по формуле $F(R)= (1–R)^2/2R$, где R – коэффициент диффузного отражения при определенной длине волны.

Результаты и их обсуждение

В процессе производства кремнеземных нитей металлические фильтры обрабатываются техническими маслами, что приводит к загрязнению ими кремнеземных тканей. Для их удаления применяли два способа: прокаливание в электропечи и отмывание ацетоном. Образцы тканей помещали в печь, постепенно нагревая ее до 400 °С, и выдерживали в течение 1 ч. В процессе прокаливания образец PS-600 приобретал серую окраску, а на дне тигля оставалось темное маслянистое пятно, свидетельствующее о присутствии органических соединений в тканях. Во избежание этого перед прокаливанием в электропечи образец промывали в ацетоне. При повторном выдерживании в печи образец PS-600 оставался белым. Образец Supersil S после выдерживания в органическом растворителе с последующим прокаливанием разрушался.

Выдерживание образцов кремнеземных тканей в электропечи не способствовало улучшению сорбции полиаминов, поэтому в дальнейшем использовали только их промывку ацетоном.

В соответствии с паспортными данными в кремнеземных тканях содержатся примеси оксидов кальция и магния. Для их удаления ткани предварительно выдерживали в хлороводородной кислоте. С целью поиска более эффективных условий концентрацию кислоты варьировали от 1 М до 4 М HCl, а время выдерживания ткани в растворе кислоты от 1 до 72 ч.

На поверхности кремнеземных тканей помимо силанольных групп присутствуют силоксановые, не способные к образованию водородных связей с атомами азота полиаминов. Кроме того, после прокаливания все поверхностные силанольные группы превращаются в силоксановые. Для преобразования силоксановых групп в силанольные кремнеземные ткани выдерживали в 0,01 М растворе гидроксида натрия в течение 1 ч, затем отмывали деоинизированной водой до нейтральной среды.

В таблице 1 представлены результаты влияния различных способов подготовки кремнеземных тканей на степень извлечения полиаминов.

Оптимальными условиями подготовки тканей, при которых достигается максимальная степень извлечения ПГМГ и ПДДГ, являются: промывка ацетоном, выдерживание в течение 72 ч в 4 М HCl и 1 ч в 0,01 М растворе NaOH.

Из таблицы 1 видно, что степень сорбционного извлечения ПГМГ в 3-5 раз превышает степень извлечения ПДДГ. Из трех исследованных видов материалов наибольшей сорбционной емкостью по ПГМГ обладает нетканый материал Supersil S, поэтому в дальнейшем при исследовании сорбционного извлечения органических реагентов его использовали в качестве матрицы для синтеза сорбентов.

Выбор батофенантролиндисульфокислоты (Batophen), тайрона (Tiron) и хромотроповой кислоты (ХК) в качестве органических реагентов для создания тест-систем определялся тем фактом, что данные комплексообразующие реагенты образуют интенсивно окрашенные комплексы с железом (II,III) в водных растворах [11] и ранее использованы нами при разработке тест-систем на основе дисперсных кремнеземов [10].

Максимальная степень извлечения Batophen тканью Supersil S, модифицированной ПГМГ, достигается в диапазоне pH 5-6 и составляет 85 %, а тайрона и хромотроповой кислоты – при pH 2-4 и не превышает 11 % (рис. 1).

Таблица 1. Зависимость степени извлечения полиаминов от условий обработки кремнеземных тканей

№	Наименование ткани	Условия обработки ткани	Степень извлечения, %	
			ПГМГ	ПДДГ
1	№ 1 Supersil S	1 ч, 1 М HCl	20,8	8,7
	№ 1 Supersil S		32,3	9,0
	№ 2 КТ-11		24,0	7,0
2	№ 1 Supersil S	10 ч, 2 М HCl	35,1	10,5
	№ 2 КТ-11		26,2	7,8
3	№ 1 Supersil S	72 ч, 4 М HCl; 1 ч, 0,01 М NaOH	54,7	18,0
	№ 2 КТ-11		44,3	8,0
4	№ 1 Supersil S	15 мин в ацетоне, 10 ч в H_2O; 10 ч, 4 М HCl; 1 ч, 0,01 М NaOH	6,4*	17,9
	№ 2 КТ-11		9,6*	7,4
	№ 3 PS-600		2,2*	10,7

* С предварительным прокаливанием в печи в течение 2 ч.

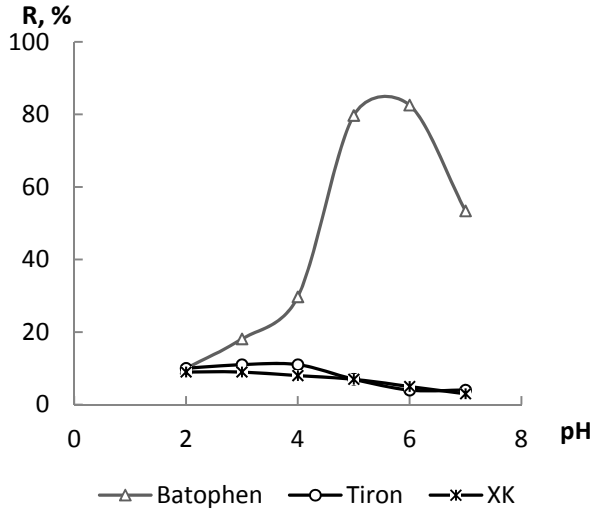

Рис. 1. Зависимость степени извлечения сульфопроизводных органических регентов кремнеземным материалом Supersil S, модифицированным ПГМГ (C_R= 10^{-4} М, V=10 мл, 0,1 г SiO_2-ПГМГ)

Сорбционная емкость кремнеземных тканей, модифицированных ПГМГ, по органическим реагентам составляет: 0,02 ммоль/г по Batophen, 0,006 ммоль/г по тайрону и 0,002 ммоль/г по хромотроповой кислоте.

В силу низких значений степени извлечения тайрона и хромотроповой кислоты и, соответственно, низкой их поверхностной концентрации дальнейшую разработку тест-систем на основе материала Supersil S проводили только для тканей, модифицированных Batophen, образующим с железом(II) интенсивно окрашенные в красный цвет комплексы.

Максимальная степень извлечения железа(II) (~95 %) материалом Supersil S, модифицированным ПГМГ и Batophen (SiO_2-ПГМГ-Batophen), достигается в диапазоне pH 3,5-6,5.

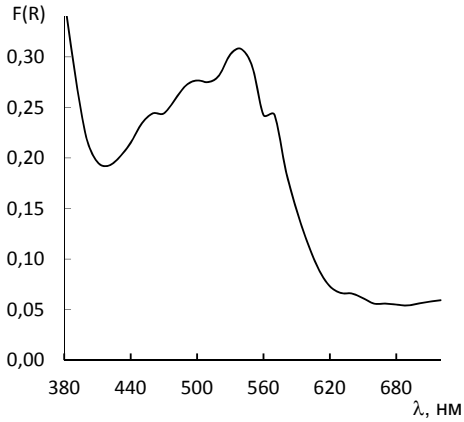

Рис. 2. Спектр диффузного отражения комплекса железа(II) на поверхности SiO_2-ПГМГ-Batophen (0,1 г SiO_2-ПГМГ-Batophen; V = 10 мл; C_{Fe2+} = 0,5 мкг/мл; время контакта фаз – 10 мин)

В процессе сорбции ионов железа(II) на поверхности ткани SiO_2-ПГМГ-Batophen развивается интенсивная красная окраска, аналогичная окраске комплексов железа(II) с Batophen, образующихся в водных растворах. Спектр диффузного отражения представляет собой широкую бесструктурную полосу с максимумом при 530 нм (рис. 2).

Максимальная интенсивность окраски комплексов железа(II) на поверхности SiO_2-ПГМГ-Batophen наблюдается в диапазоне pH 3,5-6,5.

Время, необходимое на установление сорбционного равновесия, при извлечении железа(II) составляет 10 мин, что соответствует времени развития максимальной интенсивности окраски поверхностных комплексов.

Сопоставление сорбционной емкости по железу(II) (0,007 ммоль/г) с количеством батофенантролиндисульфокислотой, закрепленной на поверхности кремнеземной ткани, позволяет сделать вывод об образовании на поверхности комплексов состава Fe:Batophen=1:3.

Образование интенсивно окрашенных в красный цвет комплексов железа(II) с Batophen на поверхности кремнеземных тканей использовано при разработке тест-методики его определения.

Методика тест-определения железа(II) с использованием тест-полосок на основе кремнеземного материала Supersil S. Для построения цветовой шкалы определяемого металла в ряд стаканов вводили раствор железа(III), диапазон концентраций: 0,01; 0,03; 0,05; 0,1;0,3; 0,5; 1; 2; 5 мкг/мл, 1 мл 1 М раствора гидроксиламина для восстановления железа(III) до железа(II). Создавали кислотность (pH5), при которой достигается максимальная степень извлечения железа(II). В каждый стакан вносили тест-полоску с закрепленным сорбентом SiO_2-ПГМГ-Batophen, выдерживали в растворе в течение 10 мин. По истечении времени тест-полоски вынимали из растворов и располагали в последовательности увеличения концентрации железа и окраски соответственно. В стакан с контрольной пробой вносили тест-полоску, выдерживали в течение 10 мин, вынимали и перемещением вдоль цветовой шкалы визуально подбирали соответствие окраски полоски из контрольного раствора с соответствующей окраской в цветовой шкале. Цветовая шкала устойчива в течение 6 месяцев.

0 0,01 0,03 0,05 0,1 0,3 0,5 1 2 5

C_{Fe}^{2+}, мкг/мл

Рис. 3. Цветовая шкала для определения железа(II)

Таблица 2. Результаты определения железа(II) в минеральных водах

Образцы минеральной воды	Найдено C_{Fe2+}, мкг/мл $x \pm t_pS / \sqrt{n}$	
	Тест-метод	Атомно-абсорбционный метод
Хан-Куль	0,05±0,01	0,044±0,004
Загорье	15±2	14±1

Цветовая шкала позволяет определять содержание железа(II) в диапазоне от 0,01 до 5 мкг/мл (рис. 3). Нормируемое содержание железа для питьевых вод составляет 0,3 мкг/мл и находится в середине определяемых концентраций. Предел визуального обнаружения железа составляет 0,005 мкг/мл. Для определения метрологических характеристик тест-методики определения железа(II) использовали рекомендации, изложенные в работе [12]

Определению 0,1 мкг/мл железа(II) при pH 5 не мешают (в кратных количествах): Ca(II), Mg(II), Sr(II), Cr(VI, III), Pd(II) (10^3), Al(III) (100), Bi(III), Hg(II), Pb(II) (10), Cd(II) (2). Интенсивность окраски ткани снижают Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) уже при кратных соотношениях железу. Поскольку в природных и минеральных водах сопутствующими в сопоставимых количествах могут быть медь и цинк, которые мешают взаимодействию железа(II) с Batophen, для их маскирования использовали тиомочевину (Cu) и ЭДТА (Zn). В присутствии 0,1 %-ной тиомочевины определению железа(II) не мешают 10-кратные количества меди(II). В присутствии 0,005 М ЭДТА определению железа(II) не мешают 10-кратные количества цинка(II).

Сорбционному концентрированию и сорбционно-фотометрическому определению не мешает солевой фон до 100 г/л по Na_2SO_4 и 250 мг/л NaCl.

Тест-система опробована при определении содержания железа в минеральных водах «Хан-Куль» и «Загорье» (табл. 2).

Сопоставление полученных результатов с данными определения атомно-абсорбционного метода позволяет заключить, что разработанная тест-методика характеризуется достаточно хорошей правильностью и воспроизводимостью. .

Разработанная тест-система позволяет проводить последовательное определение содержания железа(II) и железа(III) при их совместном присутствии в пробе. Для этого в изучаемую пробу объемом 10 мл и pH 5 опускается тест-полоска и выдерживается в течение 10 мин.

Концентрация железа(II) определяется по интенсивности окраски ткани при сравнении с цветовой шкалой. Далее в пробу вводится гидроксиламин для восстановления железа(III) и с использованием нового тест-средства определяется общее содержание железа, как было описано выше. Концентрация железа(III) рассчитывается как разница концентраций общего железа и железа(II).

Предложенная тест-система для определения железа(II) характеризуется высокой чувствительностью определения железа, простотой получения тест-средств из доступных материалов и реагентов, не требует специальной подготовки химика-аналитика и может быть реализована практически в любой лаборатории и в «полевых» условиях.

Список литературы

1. Внелабораторный химический анализ /под ред. Ю.А. Золотова; Ин-т общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. М., 2010. 564 с.

2. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002. 304 с.

3. Золотов Ю.А. Еще раз о тест-методах //Журн. аналит. химии. 1996. Т.51, №10. С. 1029.

4. Амелин В.Г. Устройства и способы определения компонентов тест-методом //Журн. аналит. химии. 1998. Т.53, №9. С. 958-963.

5. Золотов Ю.А. Тест-методы //Журн. аналит. химии. 1994. Т.49, №2. С. 149.

6. Амелин В.Г., Третьяков А.В. Ткани из искусственных и натуральных волокон с иммобилизированными реагентами в химических тест-методах анализа //Журн. аналит. химии. 2006. Т.61, №4. С. 430-435.

7. Амелин В.Г., Ганькова О.Б. Фенолкарбоновые кислоты трифенилметанового ряда, иммобилизированные на тканях из искусственных и натуральных волокон, для тест-определения алюминия, бериллия и катионных ПАВ //Журн. аналит. химии. 2007. Т.62, №3. С. 318-323.

8. Амелин В.Г., Абраменкова О.И. 2,3,7-триоксифлуороны, иммобилизированные на целлюлозных матрицах, в тест-методах определения редких элементов //Журн. аналит. химии. 2008. Т.63. №11. С. 1217-1226.

9. Лосев В.Н., Трофимчук А.К. Супрамолекулярные сорбенты на основе дисперсных неорганических оксидов с фиксированными полигексаметиленгуанидином и комплексообразующими реагентами в неорганическом анализе. Аналитика Сибири и Дальнего Востока: Материалы VIII науч. конф. Томск, 2008. С. 4.

10. Лосев В.Н., Дидух С.Л. Тест-системы для определения Cu, Fe, Co на основе дисперсных кремнеземов, модифицированных полигексаметиленгуанидином и сульфопроизводными органических реагентов // Журнал Сибирского федерального университета. Серия «Химия». 2010. Т.3. №1. С.64-72.

11. Лазарев А.И. Органические реагенты в анализе металлов. М.: Металлургия, 1980. 232 с.

12. Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Логинова Л.П., Островская В.М. Предел обнаружения в тест-методах анализа с визуальной индикацией. Влияющие факторы // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 10. С. 1102-1109.

Silica Fabrics Based Test Systems, Modified with Polyamine and Sulfo Derivatives of Organic Reagents, for Iron(II) Determination

Svetlana L. Didukh[a,b] and Vladimir N. Losev[b]
Scientific research engineering centre «Kristall»
Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

Technique of the synthesis of silica fabrics based test systems modified with polymeric amine and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolindisulfonic acid, 4,5-dihydroxy-1,3-benzenedisulfonic acid and 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid was proposed. Test method using test system with functional groups of 4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolindisulfonic acid was developed in the form of color scale for iron(II) content determination. The limit of visual detection was 0.005 μg ml-1, an analytical concentration range was between 0.01 and 5 μg ml-1.

Keywords: test systems, silica fabrics, polyamine, sulfo derivatives of organic reagents, iron.