

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК 541.183.23;541.183.24;543.31;546.683

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БРОМИДА ТАЛЛИЯ(III)
С ИММОБИЛИЗОВАННЫМ НА КРЕМНЕЗЕМЕ
ДИЦИКЛОГЕКСИЛ-18-КРАУН-6**

© 2000 г. О. А. Запорожец, Л. С. Иванько, В. В. Сухан

Киевский университет имени Т. Шевченко
252033 Киев, ул. Владимирская, 64

Поступила в редакцию 23.12.98 г., после доработки 02.04.99 г.

Изучена сорбция силикагелем *цис-син-цис*-дициклогексил-18-краун-6 из органических растворителей. Показано, что при сорбции из хлороформных растворов молекулы реагента закрепляются на поверхности компланарно. При закреплении реагента существенную роль играют водородные связи, образующиеся при взаимодействии силанольных групп поверхности с атомами кислорода полиэфирного кольца краун-эфира. Изучено взаимодействие бромида таллия(III) с иммобилизованным реагентом. Установлен состав комплексных соединений, образующихся на поверхности модифицированного сорбента. Предложена методика сорбционно-спектрофотометрического определения ≥ 0.05 мг/л таллия(III) в присутствии ионов тяжелых металлов.

Одним из эффективных экстрагентов ионов таллия(I) является *цис-син-цис*-дициклогексил-18-краун-6 (изомер А, DCH18C6) [1], что обусловлено соответствием диаметра катиона размерам полости реагента. Применение DCH18C6 для экстракционно-спектрофотометрического определения таллия(I) ограничено низкой его избирательностью по отношению к близким по размеру ионам калия(I) и свинца(II) [2]. Известно, что иммобилизация органических реагентов, в том числе и на поверхности кремнеземной матрицы, позволяет в ряде случаев повысить их избирательность [3]. Одним из простых и в то же время эффективных способов иммобилизации аналитических реагентов на поверхность силикагеля является сорбция из органических растворителей [4]. Ранее изучена сорбция диаза-18-краун-6 [5], DCH18C6 и ионного ассоциата [DCH18C6, K⁺][Оранж-2] на силикагеле [6] и предложены методики определения ряда тяжелых металлов [5] и полиэфиров [6]. Взаимодействие ионов таллия(III) с иммобилизованными на поверхности силикагеля 18-членными краун-эфирами ранее не изучалось.

В данной работе изучена сорбция силикагелем DCH18C6 и разработан твердофазный реагент для определения таллия(III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Использовали DCH18C6, синтезированный в ФХИ НАН Украины, $TiBr_3 \cdot 4H_2O$, синтезированный по методике [7], $TiNO_3$, KBr ос. ч. и HBr х. ч. Хлороформ квалификации "фарм." и воду очищали в соответствии с [8, 9]. Силикагель L 400/100 (СГ) фирмы Chemapol (Чешская республи-

ка) промывали последовательно HCl (1 : 1) и бидистиллятом, высушивали в течение 3 ч при $90^\circ C$. Исходные растворы $0.25 M H_2SO_4$ и $0.1 M$ бромид-броматной смеси готовили из фиксаналов. Раствор $0.22 M HBr$ готовили разбавлением концентрированной HBr и стандартизировали титриметрически. Хлороформный и водные растворы DCH18C6 с концентрацией $1 \times 10^{-3} M$, водные растворы $TiNO_3$ с концентрацией $1 \times 10^{-3} M$ и $TiBr_3$ с концентрацией $1.4 \times 10^{-3} M$ готовили растворением навесок препаратов в соответствующих кислотах. Раствор $TiNO_3$ стандартизировали по методике [10]. Разбавленные растворы готовили непосредственно перед проведением эксперимента. Для предотвращения гидролиза раствор $TiBr_3$ подкисляли H_2SO_4 .

Аппаратура. pH водных растворов измеряли на универсальном иономере ЭВ-74 стеклянным электродом. Для перемешивания суспензий использовали магнитную мешалку. Спектры поглощения растворов и спектры диффузного отражения (СДО) сорбентов измеряли на спектрофотометрах СФ-26 и Specord M40 (Германия). Функцию Гуревича-Кубелки-Мунка рассчитывали по формуле $F(R) = (1 - R)^2/2R$ [11].

Сорбцию DCH18C6 и таллия(I, III) немодифицированным силикагелем и ионов таллия(III) модифицированным силикагелем изучали в статическом режиме. Для этого 5–50 мл хлороформного раствора краун-эфира или 10–100 мл водного раствора таллия(III) определенной концентрации перемешивали магнитной мешалкой в течение 2–30 мин с 0.01 – 0.2 г соответствующих сорбентов. После отделения фильтрованием полученный в

первом случае сорбент высушивали при 80°C в течение 8 ч, а во втором – на воздухе.

Равновесную концентрацию DCH18C6 определяли экстракционно-спектрофотометрически [12]. Равновесную концентрацию таллия(I) определяли фотометрически [13].

Равновесную концентрацию таллия(III) определяли следующим образом. Аликвотную часть (0.5–5 мл) раствора сорбата после установления равновесия переносили в пробирку с притертой пробкой, добавляли 0.1 мл 0.01 М водного раствора DCH18C6, доводили объем раствора до 5 мл смесью кислот с концентрацией $\text{HBr } 7 \times 10^{-4}$ и $\text{H}_2\text{SO}_4 5 \times 10^{-3}$ М и экстрагировали 5 мл хлороформа в течение 2 мин. Измеряли оптическую плотность экстрактов при 275 нм относительно раствора контрольного опыта. Концентрацию таллия(III) определяли по градуировочному графику, для построения которого в пробирку с притертой пробкой вводили 0.1–0.8 мл стандартного 4×10^{-4} М раствора TlBr_3 и все реагенты, как указано выше. Уравнение градуировочного графика имеет вид: $A_{275} = 1.317 \times 10^4 c(\text{М})$, $r = 0.996$.

Содержание реагента на поверхности (a , моль/г) рассчитывали по формуле: $a = \frac{(c - [c])V}{m}$, где c и $[c]$ – исходная и равновесная концентрации его в растворе, V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г.

Десорбцию краун-эфира с поверхности СГ изучали в статических условиях. Для этого навеску (0.01–0.1 г) модифицированного силикагеля перемешивали с 10 мл водного раствора $(1-25) \times 10^{-2}$ М H_2SO_4 в течение 20 мин. Количество реагента, перешедшего в раствор, определяли экстракционно-спектрофотометрическим методом [12].

Комплексообразование на межфазной границе изучали методом Бьеррума. Готовили серию растворов с pH 2 и переменной концентрацией HTlBr_4 . В растворы вносили по 0.02 г DCH18C6-СГ и перемешивали магнитной мешалкой до установления равновесия. Сорбент отделяли и определяли равновесную концентрацию HTlBr_4 в фильтрате. Содержание комплекса (a_k) на поверхности рассчитывали по уравнению:

$$a_k = \frac{(c - [\text{HTlBr}_4])V}{m},$$

где V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г; c и $[\text{HTlBr}_4]$ – исходная и равновесная концентрации HTlBr_4 соответственно, М.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбция силикагелем DCH18C6 из хлороформных растворов. Изучение кинетики сорбции силикагелем DCH18C6 из хлороформных раство-

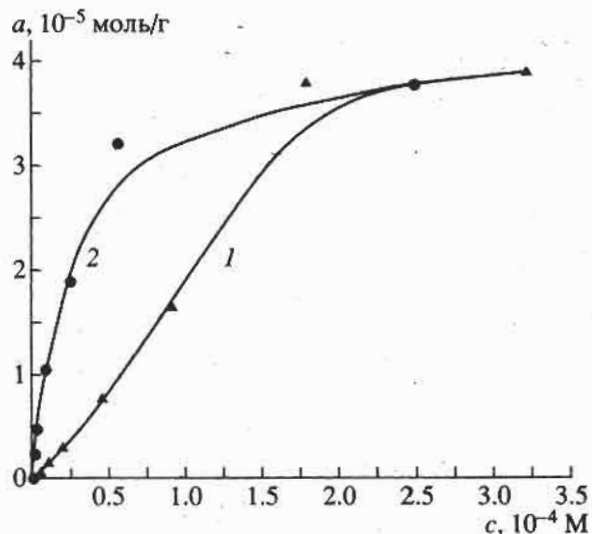


Рис. 1. Изотермы сорбции DCH18C6 из хлороформного раствора немодифицированным силикагелем (1) и TlBr_3 из водного раствора модифицированным силикагелем (2) ($a_{\text{DCH18C6}} = 9 \times 10^{-6}$ моль/г). $T = 293.0 \pm 0.5$ К.

ров показало, что равновесие устанавливается в течение 5 мин. Изотерма сорбции, приведенная на рис. 1, может быть отнесена к L2 типу [13], формально описывается уравнением Лэнгмюра и линеаризуется в координатах $[c]/a - [c]$ в интервале концентраций краун-эфира $(0.05-2.5) \times 10^{-4}$ М с коэффициентом корреляции 0.999. Максимальная емкость силикагеля $a_{\text{max}} = 4.06 \times 10^{-5}$ моль/г DCH18C6, условная константа скорости сорбции $k = 5.6 \times 10^4$ л/моль. В дальнейшем использовали модифицированный СГ (DCH18C6-СГ) с емкостью 9×10^{-6} моль/г DCH18C6.

L-форма изотермы может быть обусловлена компланарным закреплением молекул сорбата на поверхности СГ. При иммобилизации краун-эфира в таком случае возможно образование водородных связей между атомами кислорода полиэфирного кольца реагента и поверхностными гидроксильными группами. Косвенным подтверждением данного предположения является увеличение десорбции DCH18C6 при повышении кислотности среды. Так, при обработке DCH18C6-СГ 0.25 М H_2SO_4 в раствор переходит примерно 40% DCH18C6.

Для выяснения возможности применения DCH18C6-СГ в качестве твердофазного реагента для определения ионов металлов, изучена десорбция реагента в зависимости от pH раствора. Установлено, что при $\text{pH} \geq 1.8$ десорбция DCH18C6 не превышает 5%.

Сорбция модифицированным силикагелем таллия(I, III) из бромидных растворов. Таллий(I) образует с бромид-ионом малорастворимое со-

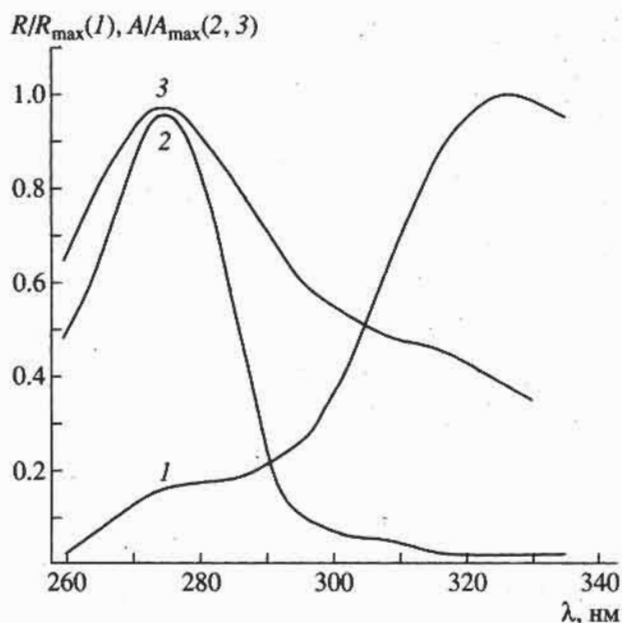


Рис. 2. Нормированные спектры отражения DCH18C6-СГ, обработанного раствором бромид-таллия(III), (1) и поглощения хлороформных экстрактов DCH18C6 ($\epsilon_{275} = 90$) (2) и $[(DCH18C6, H^+)TlBr_4]$ ($\epsilon_{275} = 1.6 \times 10^4$) (3).

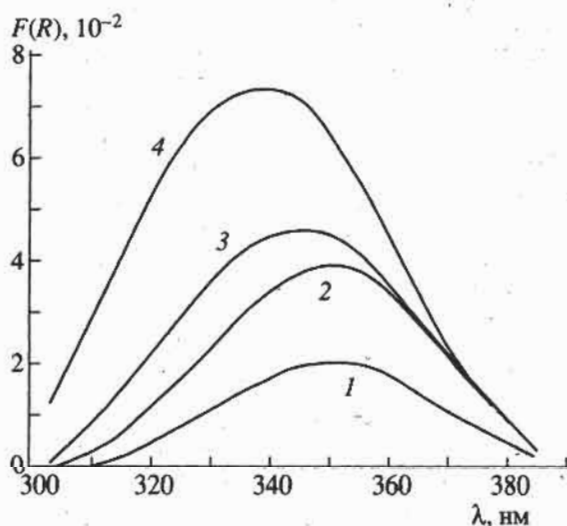


Рис. 3. Спектры отражения DCH18C6-СГ, обработанных растворами бромид-таллия(III) с концентрацией, М: 0.4×10^{-4} (1), 0.8×10^{-4} (2), 1.6×10^{-4} (3), 2.4×10^{-4} (4).

единение ($IP = 3.9 \times 10^{-6}$, [13]), поэтому сорбцию изучали из ≥ 0.2 М растворов КВг. Установлено, что таллий(I) не взаимодействует с иммобилизованным DCH18C6 при $pH \geq 2$.

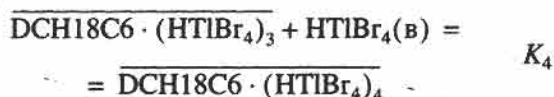
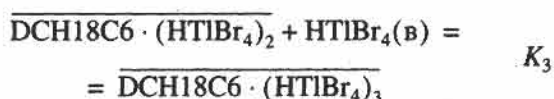
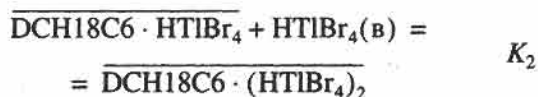
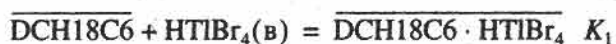
Таллий(III) относится к ионам, диаметр которых не соответствует размеру полости DCH18C6. Однако и в этом случае могут образовываться устойчивые комплексы, в частности, соединения

сэндвичевой структуры, ионные ассоциаты [1]. Для установления оптимальных условий сорбции таллия(III) изучена зависимость степени его извлечения от pH раствора и концентрации бромид-ионов. Оптимальны $pH = 2.0-2.3$ (H_2SO_4), концентрация $Br^- \geq 7 \times 10^{-3}$ М. В этих условиях скорость сорбции таллия(III) ($-dc/dt$) возрастает с увеличением массы сорбента (в интервале m 0.01–0.1 г при объеме раствора 50 мл), и уменьшается с увеличением степени (n) разбавления раствора таллия(III) (при массе сорбента 0.1 г и увеличении объема раствора до 100 мл) в соответствии с уравнениями: $-dc/dt = 7 \times 10^{-10} + 5.9 \times 10^{-7}m$ (моль г $л^{-1}$ мин $^{-1}$), $r = 0.999$, и $-dc/dt = 4.31 \times 10^{-7} \exp(-[n - 1.16]/1.59)$ (моль г $л^{-1}$ мин $^{-1}$), $r = 0.998$; где c – исходная концентрация таллия, М. Максимальный коэффициент концентрирования равен 250 мл/г (при массе сорбента 0.2 г и объеме раствора 50 мл). В этих условиях сорбционное равновесие устанавливается в течение 20 мин. Изотерма сорбции Тl(III) DCH18C6-СГ приведена на рис. 1. Она может быть отнесена к S2-типу, характерному для сорбции полярного субстрата из полярного растворителя на полярный сорбент. Такой тип изотермы может наблюдаться и в случае образования на поверхности J-агрегатов с вертикальной ориентацией молекул сорбата [14]. Учитывая невысокую полярность DCH18C6-СГ при pH 2, можно предположить, что форма изотермы обусловлена именно последним фактором. Максимальная емкость DCH18C6-СГ составляет 3.8×10^{-5} моль/г Тl(III) для сорбента, содержащего 0.9×10^{-5} моль/г DCH18C6. Учитывая тот факт, что таллий(III) не сорбируется немодифицированным СГ в данных условиях, можно предположить образование на поверхности комплекса необычного состава: DCH18C6 : Тl(III) = 1 : 4. Установлено, что соединение такого состава осаждается при взаимодействии бромид-таллия(III) с DCH18C6 в кислой среде. Известно [15], что стехиометрия комплексов, образующихся при взаимодействии ионов металлов с иммобилизованными на поверхности реагентами, как правило, ниже, чем их стехиометрия в растворе. Это положение, вероятно, не распространяется на соединения типа ионных ассоциатов.

Взаимодействие $HTlBr_4$ с иммобилизованным DCH18C6. Спектры диффузного отражения DCH18C6-СГ с адсорбированным таллием(III) ($\lambda_{max1} = 275$ нм, $\lambda_{max2} = 310-330$ нм), светопоглощения хлороформных экстрактов DCH18C6 ($\lambda_{max} = 275$ нм) и $[(DCH18C6, H^+)TlBr_4]$ ($\lambda_{max1} = 275$ нм, $\lambda_{max2} = 310$ нм) приведены на рис. 2. Видно, что в спектре отражения происходит перераспределение интенсивностей коротко- и длинноволнового максимумов, что может быть вызвано существенной поляризацией молекул $HTlBr_4$ при вхождении их в состав комплекса, образующегося на поверх-

ности. На рис. 3 приведены спектры отражения DCH18C6-СГ с различным содержанием таллия(III) на поверхности. Смещение максимума при 330 нм в более коротковолновую область при увеличении содержания таллия(III) может свидетельствовать о ступенчатом комплексообразовании в системе.

Для изучения взаимодействия HTlBr_4 с DCH18C6-СГ использовали метод Бьеррума [16]. В случае комплексообразования на межфазной границе функцию образования ($\bar{n}$) можно рассматривать как отношение суммы поверхностных концентраций всех комплексных форм (a_k , моль/г) к общей концентрации краун-эфира на поверхности (a_{DCH18C6} , моль/г). В соответствии с равновесиями на межфазной границе поверхность/раствор



$\bar{n}$ может быть рассчитана по уравнению:

$$\bar{n} = \frac{a_k}{a_{\text{DCH18C6}}} = \frac{\sum_{i=1}^4 i \beta_i [\text{HTlBr}_4]^i}{1 + \sum_{i=1}^4 i \beta_i [\text{HTlBr}_4]^i}$$

где β_i и K_i – условные константы образования и устойчивости комплексов, образующихся на поверхности DCH18C6-СГ.

На рис. 4 приведена зависимость $\bar{n}$ от $[\text{HTlBr}_4]$, которая подтверждает возможность образования на поверхности комплексов с соотношением DCH18C6 : HTlBr_4 от 1 : 1 до 1 : 4. Форма кривой свидетельствует о близком значении ступенчатых констант устойчивости этих комплексов [16]. Координация четырех молекул HTlBr_4 к одной молекуле DCH18C6 возможна при такой фиксации краун-эфира на поверхности, при которой четыре из шести атомов кислорода реагента поверхностью не экранированы.

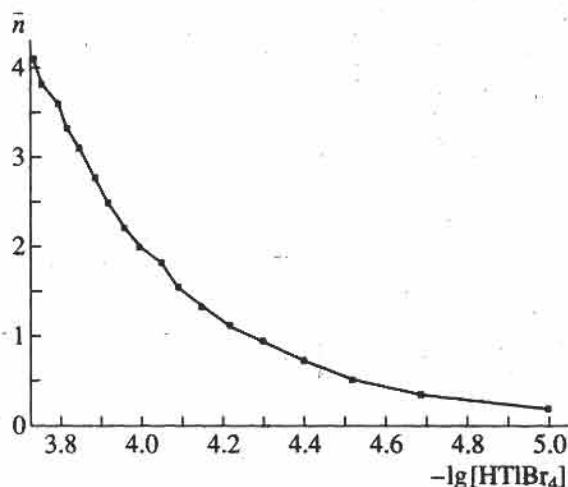


Рис. 4. Кривая образования в системе иммобилизованный DCH18C6–водный раствор бромид таллия(III) ($a_{\text{DCH18C6}} = 9 \times 10^{-6}$ М DCH18C6).

Комплекс состава (1 : 4) был выделен препаративно и изучен методами ИК и ПМР (состав устанавливали методом химического и элементного анализа).

На основе полученных результатов разработана методика сорбционного концентрирования таллия(III) с последующим его детектированием методом СДО. Предел обнаружения таллия без предварительного концентрирования составляет 2 мг/л. Градуировочный график линейен до концентрации таллия(III) 20 мг/л. В оптимальных условиях реакции определению таллия не мешают ионы калия, а также (кратные количества) ионы цинка(II), кадмия(II) (200), меди(II) (10). Важно отметить, что твердофазный DCH18C6 не взаимодействует с ионами свинца(II), что позволяет использовать его для сорбционно-фотометрического определения таллия(III) в сточных водах и технологических растворах, содержащих ионы указанных металлов.

Методика сорбционно-спектрофотометрического определения таллия. В стакан емк. 100 мл вносят 50 мл исследуемого раствора с содержанием таллия(III) 2–20 мг/л, добавляют 1.0 мл 0.25 М H_2SO_4 , 0.5 мл 0.22 М HBr и перемешивают с 0.2 г DCH18C6-СГ в течение 20 мин. Сорбент отделяют фильтрованием и высушивают при комнатной температуре. Коэффициент диффузного отражения (R) измеряют относительно MgO при $\lambda = 320$ нм. Для построения градуировочного графика в мерные колбы емк. 50 мл вносят аликвотную часть (0.5–5.0 мл) стандартного 4×10^{-3} М раствора таллия(III), доводят водой до метки, переносят в стакан емк. 100 мл и перемешивают в течение 20 мин с 0.2 г модифицированного силика-

Результаты определения таллия(III) в модельном растворе, содержащем, г/л: К – 0.78, Zn – 0.13, Cd – 0.34, Cu – 0.06, Pb – 0.41 ($n = 5$, $P = 0.95$)

Введено Тl, мг/л	Найдено Тl, мг/л	s_r
3.2	3.0 ± 0.3	0.08
6.3	6.2 ± 0.3	0.05
11.5	11.4 ± 0.5	0.05
17.3	17 ± 1	0.06

геля. Уравнение градуировочного графика имеет вид: $F(R)_{320} = 9.3 \times 10^{-3} + 1.4 \times 10^{-3} c$, где c – концентрация, мг/л, ($r = 0.995$). Предварительное концентрирование упариванием [17] пробы объемом 2 л до 50 мл позволяет снизить предел обнаружения таллия до 0.05 мг/л.

В таблице приведены результаты определения таллия(III) в модельном растворе. Видно, что предложенная методика характеризуется удовлетворительной правильностью и воспроизводимостью. По сравнению с экстракционно-спектрофотометрической [2], она более избирательна по отношению к ионам калия и свинца(II), что делает ее пригодной для определения таллия в технологических растворах с высоким их содержанием. Предложенная методика соизмерима по чувствительности с сорбционно-атомно-абсорбционной [18] и сорбционно-люминесцентной [17], однако более экспрессна и менее трудоемка.

Работа частично выполнена при поддержке Украинского научного фонда фундаментальных исследований (грант № Ф4/1653–97).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хираока М. Краунсоединения. Свойства и применение. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 363 с.
2. Пятницкий Н.В., Алексюк Н.П., Назаренко А.Ю. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 12. С. 2176.
3. Саввин С.Б., Михайлова А.В. // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 1. С. 49.
4. Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 7. С. 702.
5. Семенова Н.В., Моросанова Е.И., Плетнев И.В., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. № 9. С. 1596.
6. Липковская Н.А., Сухан В.В., Назаренко А.Ю., Чуйко А.А. // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. № 8. С. 1410.
7. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 3. М.: Мир, 1985. 1056 с.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Пер. с англ. М.: Мир, 1976. 541 с.
9. Методы анализа чистых химических реагентов. М.: Химия, 1984. 280 с.
10. Марченко З.Ф. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 502 с.
11. Рунов В.К., Тропинина В.В. // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 1. С. 71.
12. Липковская Н.А., Назаренко А.Ю., Сухан В.В. // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. № 8. С. 1410.
13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
14. Giles C.H., McEwan T.H., Nakhwa S.N. et al. // J. Chem. Soc. 1960. V. 9. P. 3773.
15. Брыкина А.Г., Марченко О., Шпигун О.А. // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 5. С. 448.
16. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 360 с.
17. Целик Е.И., Егорова А.В., Бельтюкова С.В. // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 7. С. 760.
18. Михалюк П.И., Назаренко А.Ю., Сухан В.В. // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 12. С. 2325.

Interaction between Thallium(III) Bromide and Dicyclohexano-18-Crown-6 Immobilized on Silica

O. A. Zaporozhets, L. S. Ivan'ko, and V. V. Sukhan

Shevchenko National University, Kiev, Vladimirska ul. 64, Kiev, 252033 Ukraine

The adsorption of *cis-syn-cis*-dicyclohexano-18-crown-6 on silica gel from organic solvents was studied. In the adsorption from chloroform solutions, the immobilization of the reagent molecules at the surface was coplanar. Hydrogen bonds between surface silanol groups and oxygen atoms of the polyether ring of the crown ether play an important role in the immobilization of the reagent. The reaction between thallium(III) bromide and the immobilized reagent was studied. The composition of complex compounds formed at the surface of the modified adsorbent was found. A procedure was proposed for the sorption-spectrophotometric determination of thallium(III) (≥ 0.05 mg/L) in the presence of heavy metal ions.