Методы и объекты химического анализа, 2006, т. 1, № 2, С. 127–131.

Твердофазноспектрофотометрическое определение восстановителей в растворе по реакции образования "синей" гетерополикислоты

И. А. Качан, О. А. Запорожец, Л. С. Зинько, А. А. Коваль

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко;
ул. Владимирская, 64, 01033 Киев, Украина; e-mail: resha@meta.ua

На примере гидразина и аскорбиновой кислоты оптимизированы условия твердофазноспектрофотометрического определения восстановителей органической и неорганической природы по реакции восстановления молибдофосфорной гетерополикислоты. Показано, что восстановленная гетерополикислота эффективно извлекается кремнеземом, модифицированным четвертичной аммониевой солью, что сопровождается пропорциональным возрастанию концентрации аналита в растворе увеличением поглощения сорбента в тонком слое при 700 нм.

The conditions of solid-phase spectrophotometric determination of inorganic and organic reductants using the reaction of reduction of molybdophosphoric heteropoly acid were optimized. Hydrazine and ascorbic acid were studied as the model compounds. The reduced form of heteropoly acid was shown to be effectively recovered with silica modified with quaternary ammonium salt. This was accompanied with the growth of sorbent absorbance at 700 nm depending on analyte content in solution.

Ключевые слова: *твердофазная спектрофотометрия, молибдофосфорная гетерополикислота, четвертичная амониевая соль, гидразин, аскорбиновая кислота*
Keywords: *solid-phase spectrophotometry, molybdophosphoric heteropoly acid, quaternary ammonium salt, hydrazine, ascorbic acid*

Гетерополисоединения являются хорошо изученными и распространенными аналитическими формами для определения фосфора, кремния, мышьяка и германия [1, 2]. Способность гетерополикислот структуры Кеггина обратимо восстанавливаться с образованием интенсивно окрашенных "синей" позволяет использовать их также в качестве реагентов для фотометрического определения восстановителей как органической, так и неорганической природы [1, 3]. Однако основным недостатком этих методик является их относительно невысокая чувствительность.

Перенесение реакции восстановления на поверхность раздела фаз "раствор восстановителя – закрепленная на поверхности твердой матрицы гетерополикислота" позволило улучшить метрологические характеристики методик определения аскорбиновой кислоты (Аск) [4–6], олова (II) [7] и гидразинов [6, 7]. Невысокая воспроизводимость результатов, обусловленная недостаточно прочным закреплением модификатора на поверхности матрицы, и относительно медленное установление гетерогенного равновесия – основные ограничения, возникающие при использовании гетерополисоединений, иммобилизированных на пенополиуретане [4]. Методики анализа с использованием модифицированных гетерополикислотами ксерогелей кремниевой кислоты включают трудоемкую и длительную процедуру изготовления индикаторных порошков [6, 7]. Более перспективным с точки зрения простоты получения модифицированных сорбентов и их более высоких кинетических характеристик представляются кремнеземы, модифицированные четвертичными аммониевыми солями [8]. Анионообменники на основе силикагелей, модифицированных адсорбцией высокомолекулярных четвертичных аммониевых солей, по своим химико-аналитическим характеристикам практически не отличаются от аналогичных сорбентов, полученных путем ковалентной прививки [8], однако более просты в получении.

В данной работе изучена возможность увеличения чувствительности твердофазноспектрофотометрического определения восстановителей органической и неорганической природы путем

© И. А. Качан, О. А. Запорожец, Л. С. Зинько, А. А. Коваль

адсорбционного концентрирования продуктов восстановления ГПК на поверхности высокодисперсного кремнезема, модифицированного тетрадециламмоний нитратом (ЧАС).

Ранее для модификации кремнеземной матрицы нами было предложено использовать четвертичную аммониевую соль гетероцикличекой природы – 10,10'-диметилбиакридилия динитрат [5]. В настоящей работе в качестве модификатора выбрана высокомолекулярная алифатическая четвертичная аммониевая соль, которая выгодно отличается от предыдущей более прочным закреплением на поверхности кремнезема и, что особенно важно при использовании метода твердофазной спектрофотомерии, отсутствием собственного поглощения в видимой области спектра. В качестве индикаторной предложено использовать классическую реакцию восстановления молибдофосфорной гетерополикислоты (ГПК), образующейся в сернокислом растворе при взаимодействии аммония молибдата и калия дигидрофосфата [9].

Материалы и методики исследований

Реагенты

Воду очищали в соответствии с [10]. Использовали тетерадециламмоний нитрат, полученный в соответствии с [11], серную кислоту ос.ч., гидразина сульфат ч., аскорбиновую кислоту квалификации "фарм", калия дигидрофосфат х.ч. Раствор аммония молибдата готовили посредством растворения навески дважды перекристаллизованной соли $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ в дистиллированной воде. Кремнезем SG 60 фирмы Merck (S=490 $м^2$/г, $d_{ср}$=6 нм) (СГ) использовали без предварительной очистки. Рабочие растворы готовили непосредственно перед проведением эксперимента.

Аппаратура

Спектры поглощения растворов и сорбентов регистрировали с помощью спетрофотометра СФ-46 и фотометра КФК-3. Кислотность растворов контролировали стеклянным электродом с помощью иономера универсального ЭВ-74. Для перемешивания суспензии использовали магнитные мешалки ММ-5.

Процедуры

Раствор окисленной "желтой" ГПК готовили в соответствии с [9]. Для восстановления ГПК к ее раствору определенной концентрации прибавляли раствор гидразина сульфата либо Аск, нагревали в течение 5–30 мин на кипящей водяной бане и охлаждали. Равновесную и остаточную концентрацию продуктов восстановления ГПК в растворе контролировали спектрофотометрически по собственному поглощению.

Сорбцию восстановленной ГПК из водного раствора на модифицированном СГ (ЧАС-СГ, $a_{ЧАС}$=25 мкмоль/г) изучали в статическом режиме в зависимости от pH, состава раствора и времени контакта фаз. Для этого 5–50 мл соответствующего раствора перемешивали магнитной мешалкой с 0,010–0,100 г ЧАС-СГ в течение 1–30 мин. Сорбент отделяли от раствора декантацией, промывали дистиллированной водой и измеряли его светопоглощение в тонком слое (l = 0,1 см). В качестве аналитического сигнала использовали $\Delta A_{700}=A_i-A'$, где A, A' – измерянные при 700 нм оптические плотности ЧАС-СГ, обработанного анализируемым раствором в присутствии и в отсутствие восстановителя соответственно. В качестве сорбента сравнения использовали немодифицированный СГ. Степень извлечения восстановленных ГПК (Г, %) рассчитывали по формуле: $Г=((A_0-A)/A_0)\cdot 100$, где A_0 и A – значения оптической плотности раствора, измерянные до и после сорбции соответственно.

Результаты и их обсуждение

Для твердофазноспектрофотометрического определения восстановителей в растворе нами были использованы две схемы проведения анализа. Первая основана на гетерофазной окислительно-восстановительной реакции на границе раздела фаз "водный раствор восстановителя – иммобилизированная ГПК". Вторая предусматривает проведение реакции восстановления ГПК в растворе с последующим извлечением продукта взаимодействия анионитом. Ранее для определения Аск по первой схеме нами был предложен твердофазный реагент на основе иммобилизированного на СГ ионного ассоциата "гетероциклическая аммониевая соль – ГПК" [5]. Однако существенного повышения чувствительности определения Аск предложенным способом достичь не удалось. Это, на наш взгляд, объясняется такими причинами, как наличие собственного поглощения модификатора и ограничение предельного соотношения объема анализируемого раствора к массе навески сорбента значением V/m=10 мл/г. Известно также [12], что на границе раздела фаз протекание окислительно-восстановительных реакций осложнено, а в случае образования газообразных продуктов взаимодействия время установления

равновесия увеличивается, что, в свою очередь, ведет к снижению чувствительности и экспрессности методики. Преимуществом второй схемы определения являются возможность концентрирования продукта реакции из большого объема раствора небольшим количеством сорбента. Поэтому в данной работе применили вторую схему анализа с использованием в качестве анионообменника силикагеля, модифицированного не поглощающей в видимой области спектра алифатической ЧАС.

В качестве модельных веществ для изучения реакции восстановления были выбраны неорганические и органические восстановители с близкими значениями окислительно-восстановительных потенциалов: гидразин, E^0 = +0,23 В [13], и Аск, E^0 = +0,119 В (при pH 5,3) [14]. Аскорбиновая кислота относится к биологически активным веществам [14] и является доступной и удобной моделью для изучения взаимодействия ГПК с восстановителями такого типа. Производные гидразина относятся к токсичным антропогенным загрязнителям окружающей среды, попадающим в природные объекты с отходами производства и ракетного топлива [15].

С целью выбора оптимальной концентрации индикаторного вещества в растворе была изучена зависимость его поглощения при 700 нм от содержания фосфора и молибдата в растворе при постоянной концентрации восстановителя. При этом избыток ионов молибдата по отношению к фосфору оставался постоянным и равным 350, что достаточно для надежного смещения равновесия в сторону образования ГПК [1]:

$PO_4^{3-} + 12MoO_4^{2-} + 12H^+ = PMo_{12}O_{40}^{3-} + 12H_2O$.

Наибольшая чувствительность определения восстановителей достигалась при использовании 0,1 ммоль/л ГПК.

На холоду равновесие в реакции восстановления ГПК гидразином и Аск в растворе устанавливается в течении ~2 часов. При нагревании раствора до 90°С время установления равновесия сокращается до 20 и 5 мин соответственно. Более медленное установление равновесие в случае гидразина, по-видимому, обусловлено образованием газообразных продуктов реакции. На рис. 1 приведены спектры поглощения продуктов восстановления ГПК, образующихся “на холоду” и при нагревании. Видно, что в спектре ГПК, восстановленной гидразином при нагревании, присутствуют два равновеликих максимума при 750 и 1020 нм (рис. 1, кривая 2), что может свидетельствовать об образовании, как минимум, двух продуктов с различной глубиной восстановления атомов молибдена. Аналогичный эффект наблюдался при восстановлении ГПК соединениями олова (II) [16]. В отличие от гидразина, продукты восстановления ГПК аскорбиновой кислотой не зависят от температуры (рис. 1, кривые 3, 3’).

В оптимальных условиях реакции восстановленные ГПК количественно извлекаются ЧАС-СГ из водного раствора в течение 10 мин (рис. 2). На рис. 3

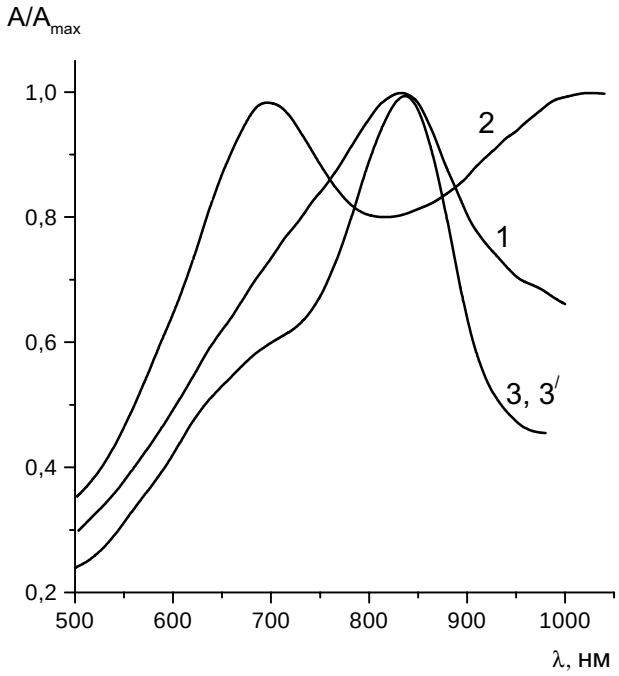

Рис. 1. Нормированные спектры поглощения растворов ГПК, обработанных растворами гидразина (1, 2) и аскорбиновой кислоты (3, 3’) при 18°С (1, 3) и 90°С (2, 3’). $C_{H_2SO_4}$ = 0,25 моль/л; C_P = 0,1 ммоль/л

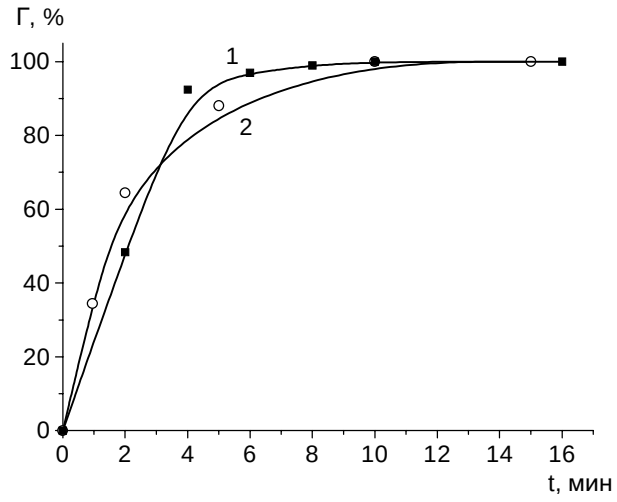

Рис. 2. Степень извлечения ГПК после восстановления аскорбиновой кислотой (1) и гидразином (2) в зависимости от времени контакта фаз. V/m=170 мл/г; T=291 K; $C_{Аск}$ = 3,0 мкмоль/л; $C_{N_2H_4}$ = 6,0 мкмоль/л

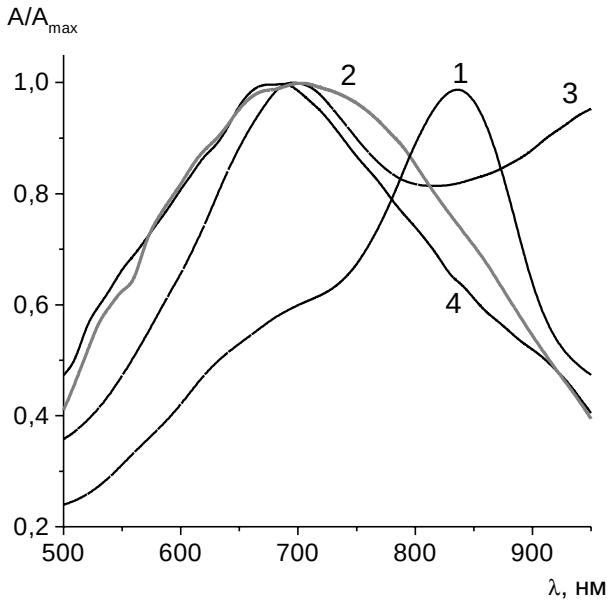

Рис. 3. Нормированные спектры поглощения ГПК, восстановленной Аск (1, 2) и гидразином (3, 4) в водном растворе (1, 3) и на поверхности ЧАС-СГ (2, 4). $a_{ЧАС}$ =25 мкмоль/г; $C_{H_2SO_4}$ = 0,25 моль/л

сопоставлены спектры светопоглощения восстановленной ГПК в растворе и на поверхности ЧАС-СГ. Видно, что продукт, извлекаемый модифицированным сорбентом, практически не зависит от природы восстановителя. Спектроскопическими и адсорбционными методами доказано, что гетерополианион извлекается ЧАС-СГ по ионно-ассоциативному механизму.

Светопоглощение (ΔA_{700}) модифицированных сорбентов, обработанных растворами ГПК в присутствии гидразина и Аск, увеличивается пропорционально концентрации восстановителей в растворе, что было использовано для твердофазноспектрофотометрического их определения. Цвета сорбентов при этом изменяются от белого к синему. Уравнения градуировочных графиков для определения гидразина и Аск, а также пределы обнаружения (ПрО), рассчитанные по 3s-критерию, приведены в табл. 1. Видно, что в качестве аналитического сигнала для определения Аск наравне со светопоглощением сорбента в тонком слое могут быть использованы также такие цветометрические функции [17], как ΔE – общее цветовое различие, ΔT – различие цветового тона и ΔS – различие насыщенности цвета.

Разработанные методики твердофазноспектрофотометрического определения гидразина и Аск были апробированы при анализе стандартных растворов методом "введено–найдено". Результаты, приведенные в табл. 2, свидетельствуют об удовлетворительной правильности и воспроизводимости разработанных методик.

Заключение

Предложенные методики для определения Аск и гидразина в 30 и 3 раза соответственно превосходят по чувствительности известные на сегодняшний день методики твердофазноспектроскопического и визуального тест-определения при помощи индикаторных порошков и трубок на основе ксерогеля кремниевой кислоты [6, 7]. Применение предложенной схемы с использованием иммобилизированной на СГ алифатической ЧАС вместо гетероциклической, позволило повысить чувствительность твердофазноспектрофотометрического определения Аск в 6 [4] и 150 [5] раз. При этом время единичного определения уменьшено 2,5 раза по сравнению с методикой, включающей сорбцию на пенополиуретане [4]. Предложенный подход, в отличие от известных ранее, не требует использования малодоступных и дорогостоящих препаратов синтетических гетерополисоединений. Низкие ПрО, удовлетворительные правильность и воспроизводи-

Таблица 1. Параметры уравнений градуировочных графиков для определения аскорбиновой кислоты и гидразина в растворе (Y=a+b·C, мкмоль/л). V/m, мл/г: 130, 200.*

Восстановитель	Y	a	b	R	ПрО, мкмоль/л	Интервал линейности, мкмоль/л
Аскорбиновая	ΔA_{700}	0,004 ± 0,006	0,187 ± 0,005	0,997	0,1	0,3–5
кислота	ΔE	-0,48 ± 0,01	15 ± 2	0,979	0,4	0,7–17
	ΔS	-0,69 ± 0,01	21 ± 2	0,976	0,3	0,7–1,5
	ΔL	0,17 ± 0,02	16 ± 1	0,982	0,4	0,8–3
Гидразин	ΔA	0,007 ± 0,005	0,032 ± 0,001	0,997	0,5 *	1–17

Таблица 2. Результаты твердофазноспектрофотометрического определения аскорбиновой кислоты и гидразина в стандартных растворах

Определяемое вещество	С, мкмоль/л		S_r
	Введено	Найдено	
Аскорбиновая кислота	0,8	0,8±0,05	0,06
	2,0	2,1±0,1	0,05
Гидразин	2,0	2,2±0,2	0,09
	7,0	7,1±0,3	0,04
	14,0	13,2±0,9	0,07

мость результатов свидетельствуют о перспективности разработанных методик для твердофазноспектрофотометрического определения органических и неорганических восстановителей.

Литература

1. *Ткач В.И., Карандеева Н.И., Цыганок Л.П., Вишникин А.Б.* Использование гетерополианионов структуры Кеггина в анализе органических и неорганических соединений. – Днепропетровск: УГХТУ, 2002. – 184 с.
2. *Поп М.С.* Гетерополи- и изополиметаллаты. Новосибирск: Наука, 1990. – 312 с.
3. *Запорожец О.А., Крушинская Е.А.* Определение аскорбиновой кислоты методами молекулярной спектроскопии // Журн. аналит. химии. – 2002. – **56**, № 4. – С. 1–12.
4. *Дмитриенко С.Г., Гончарова Л.В., Рунов В.К.* Сорбционно-фотометрическое определение аскорбиновой кислоты с помощью гетерополикислот, иммобилизованных на пенополиуретане // Журн. аналит. химии. – 1998. – **53**, № 9. – С. 914– 918.
5. *Запорожец О.А., Иванько Л.С, Качан И.А.* Твердофазный реагент на основе молибдофосфорной гетерополикислоты для сорбционно-спектроскопического определения аскорбиновой кислоты // Вопросы химии и хим. технологии. – 2005. – № 1. – С. 9–13.
6. *Моросанова Е.И., Резникова Е.А., Великородный А.А.* Индикаторные порошки на основе модифицированных ксерогелей для твердофазно-спектрофотометрического и тест-определения аскорбиновой кислоты и гидразинов // Журн. аналит. химии. – 2001. – **56**, № 2. – С. 195–200.
7. *Моросанова Е.И., Великородный А.А., Резникова Е.А., Кузьмин Н.М.* Ксерогели, модифицированные фосфорно-молибденовыми гетерополисоединениями. Индикаторные трубки и индикаторные порошки для определения гидразинов и олова (II) в растворах // Журн. аналит. химии. – 2000. – **55**, № 4. – С. 423–429.
8. *Zaporozhets O.A., Shulga O.V., Nadzhafova O.Yu., Turov V.V., Sukhan V.V.* The nature of the binding of high-molecular weight aminoammonium and quaternary ammonium salts with the amorphous silica surface // Colloids and Surfaces. – 2000. – **168**. – P. 103–108.
9. *Бабко А.К., Пилипенко А.Т.* Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. – М.: Химия, 1974. – 360 с.
10. *Методы* анализа чистых химических реагентов. – М.: Химия, 1984. – 280 с.
11. *Zaporozhets O.A., Tsyukalo L.Ye.* Xylenol orange adsorbed on silica surface as a solid phase reagent for lead determination using diffuse reflectance spectroscopy // Talanta. – 2002. – **50**. – P. 861–868.
12. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972. – 554 с.
13. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1965. – 390 с.
14. *Березовский В.М.* Химия витаминов. – М.: Пищевая промышленность, 1973. – 629 с.
15. http://medved.kiev.ua/arhiv_mg/st_2000/00_1_6.htm
16. *Судаков Ф.П., Клитина В.И., Маслова Н.Т.* Фотометрическое определение фосфора и кремния с применением оксалата олова как восстановителя // Журн. аналит. химии. – 1966. – **21**, № 9. – С. 1089–1097.
17. *Кириллов Е.А.* Цветоведение. – М.: Легпромбытиздат, 1987. – 128 с.