Методы и объекты химического анализа, 2009, т. 4, № 1, С. 18–22.

Ионные ассоциаты $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ с трифенилметановыми красителями в сорбционно-цветометрическом и визуально-тестовом определении кремния

Т. В. Селиванова, А. Б. Вишникин, Л. П. Цыганок

Днепропетровский национальный университет, химический факультет
пр. Гагарина, 72, 49010 Днепропетровск; e-mail: vit-ro@mail.ru

Поступила: 04 ноября 2008 / Принята к опубликованию: 22 декабря 2008

Исследована сорбция ионных ассоциатов (ИА) бриллиантового зеленого (БЗ) и кристаллического фиолетового (КФ) с 12-молибдосиликатом на пенополиуретане. Из линеаризованной формы изотермы сорбции Лэнгмюра определены предельная емкость 0,77 мкмоль/г и константы сорбции $K_{КФ}$ = 1,3·10⁶, $K_{БЗ}$ = 1,4·10⁶ л/моль. Получены тест-шкалы для визуального определения на ППУ и зависимости цветовых координат от концентрации кремния(IV). Методики пригодны для визуально-тестового и цветометрического определения кремния(IV) в водах в интервале концентраций 4·10⁻⁸–1·10⁻⁶ моль/л.

T.V. Selivanova, A.B. Vishnikin, L.P. Tsiganok. Sorption-colorimetric and naked eye determination of silicon as ion associates of $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ with triphenylmethane dyes *– The sorption of the ionic associates (IA) of 12-molybdosilicate with Brilliant Green (BG) and Crystal Violet (CV) into the polyurethane foam was studied. The sorption capacity 0,77 μmol·g⁻¹ and adsorption equilibrium constants K_{CV}= 1,3·10⁶, K_{BG}= 1,4·10⁶ L·mol⁻¹ were determined from the Langmuir isotherm. The colored scales for naked eye detection and dependence of chromaticity coordinates from the silicon(IV) concentration were obtained. The methods were applied to the determination of silicon(IV) in waters in the concentration range from 4·10⁻⁸ to 1·10⁻⁶ mol·L⁻¹.*

Ключевые слова: *кремний, спектрофотометрия, тест-метод, цветовые координаты, ионный ассоциат, 12-молибдосиликат*
Keywords: *silicon, spectrophotometry, naked eye method, chromaticity coordinates, ion associate, 12-molybdosilicate*

Необходимость контроля за содержанием микропримесей кремния в особочистых водах, используемых в полупроводниковой промышленности, производстве чистых реактивов, на АЭС, в химических лабораториях, требует разработки высокочувствительных селективных методик, в том числе, и для визуально-тестового определения.

Основной аналитической формой определения кремния в спектрофотометрических методах являются α- и β-изомеры 12-молибдокремниевого гетерополикомплекса (МКК). α- и β-изомеры 12-МКК образуются при различных pH и отличаются по спектроскопическим характеристикам [1, 2]. Используют также восстановленные формы α- и β-изомеров в отличие от гетерополианионов (ГПА) фосфора, образующих при восстановлении только β-изомер гетерополисини [3]. Однако чувствительность спектрофотометрического определения кремния с использованием желтых ($1·10^{-5}$ моль/л) и синих ($2·10^{-6}$ моль/л) форм ГПА не отвечает современным требованиям. Кроме того, необходимость учета различных условий образования и времени жизни α- и β-изомеров МКК, а также склонность к полимеризации силикатионов осложняют определение кремния.

Увеличение чувствительности определения элементов, выступающих в роли центральных атомов ГПА, часто связано с усложнением аналитической формы (образование тройных комплексов, ионных ассоциатов (ИА)), а также с использованием различных способов повышения интенсивности аналитического сигнала.

Для повышения чувствительности аналитических методик все более популярным становится сорбционное концентрирование [4, 5]. Среди сорбентов, использующихся для этих целей, пенополиуретаны (ППУ) имеют ряд преимуществ: большая удельная поверхность, химическая и механическая прочность, наличие нескольких функциональных групп, устойчивость к органическим растворителям и невысокая стоимость.

В ряде работ описана сорбция гетерополикислот в окисленной [6] и восстановленной формах [7], однако

© Т.В. Селиванова, А.Б. Вишникин, Л.П. Цыганок

они с большим трудом десорбируются, особенно восстановленные, что может быть связано с дополнительными взаимодействиями ГПА с эфирными группами ППУ по катион-хелатному механизму [7].

На наш взгляд объединение достоинств ионных ассоциатов ГПА с органическими красителями и сорбционного концентрирования является перспективным для разработки высокочувствительных методик как количественного, так и визуально-тестового определения центральных атомов ГПА, в частности, кремния. Проведенные ранее исследования сорбции ИА 12-молибдофосфата с кристаллическим фиолетовым (КФ) показали, что это более удачная форма для концентрирования на ППУ, чем исходный ГПА [8]. ИА имеют более высокий молярный коэффициент поглощения и легко десорбируются азот- или кислородсодержашими органическими растворителями.

Материалы и методики исследований

Все растворы готовили с использованием бидистиллированной воды и хранили в полиэтиленовой посуде. Исходный 0,01М раствор Na_2SiO_3 готовили растворением точной навески препарата $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ марки "ч.д.а." в воде и стандартизовали гравиметрически [9]. 0,1 М раствор Na_2MoO_4 приготовлен из перекристаллизованного препарата $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ марки "х. ч." [9], 5 М и 0,5 М H_2SO_4 – из концентрированной кислоты марки "х.ч." а 0,6 М раствор винной кислоты на основе перекристаллизованного из воды препарата $C_4H_6O_6 \cdot H_2O$ марки "х.ч.". $2 \cdot 10^{-3}$ М раствор кристаллического фиолетового $C_{25}H_{26}N_3Cl$ и $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ М раствор бриллиантового зеленого (БЗ) $C_{27}H_{33}N_2Cl$ готовили по навеске из перекристаллизованных препаратов марки "ч.д.а.". Растворы красителей получали после очистки путем осаждения 0,1 М NaOH и растворения после фильтрования в подкисленном соляной кислотой растворе [10]. Растворы с меньшей концентрацией получали разбавлением исходных.

Сорбцию проводили на ППУ марки EL2240 (пр-во "Интерфом", г. Обухов, $S_{уд.}$ = 0,15 м^2/г). Очистка ППУ проводилась по рекомендованной в [7] методике. ИА десорбировали смесью растворителей (10% ацетона, этилацетат, пропанол, бутанол по 30%).

Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометрах СФ-26, Specord M-40. pH измеряли на иономере ЭВ-74, сканирование образцов проводили на офисном сканере Mustek 1200 UB Plus.

Методика получения β-$SiMo_{12}O_{40}^{4-}$. В колбу на 25 мл помещали аликвоту 10^{-5} или 10^{-6} М раствора кремния(IV), необходимую для создания концентрации силикат-ионов в интервале от $4 \cdot 10^{-8}$ до $8 \cdot 10^{-7}$ моль/л, доводили до pH 1,8–2,0 0,5 М серной кислотой, добавляли 0,6 мл 0,1 М раствора молибдата натрия и выдерживали 15–20 мин для полного образования ГПА.

Методика приготовления тест-шкалы для визуального определения силикат-ионов

Для приготовления тест-шкалы в мерную колбу на 25 мл вносят аликвоту раствора силиката натрия в расчете на конечную концентрацию от $4 \cdot 10^{-8}$ до $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, далее добавляют 3,0 мл 0,05 М серной кислоты (pH должно составлять 1,8–2,0), 6,0 мл 0,01 М раствора молибдата натрия. Через 20 минут вводят для маскирования избытка молибдат-ионов 2 мл 0,6 М раствора винной кислоты, добавляют 1 мл $2 \cdot 10^{-3}$ М раствора КФ или 1,5 мл $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ М раствора БЗ и подкисляют раствор 1,5 мл 5 М серной кислоты, доводят объем дистиллированной водой до метки.

Очищенные и высушенные таблетки ППУ массой 26±1 мг опускают в исследуемый раствор, стеклянной палочкой удаляют пузырьки воздуха из ППУ и встряхивают на вибросмесителе в течение не менее 20 мин. В качестве альтернативы можно также использовать перемешивание на магнитной мешалке в течение 25 мин (300 об/мин). Полнота сорбции легко контролируется путем измерения остаточной оптической плотности исходного раствора, которая не должна превышать 0,01–0,02. После сорбции образцы ППУ отжимают и тщательно промывают дистиллированной водой для удаления рабочего раствора, затем просушивают между листами фильтровальной бумаги.

Проведение цветометрических измерений

Образцы ППУ сканируют на белом фоне в режиме цветного изображения с разрешением 600×600 dpi. Соотношение яркость/контрастность устанавливают 30/0. При помощи графического редактора Paint вырезают из сканированного изображения квадрат размерами 170×170 пикселей. С использованием написанной на языке Object Pascal в среде DELPHI 6.0 программы для каждого пикселя изображения рассчитываются R, G, B – цветовые координаты и усредняют по всему массиву данных.

Результаты исследований и их обсуждение

Сравнительное исследование сорбции катионных красителей различных классов (кристаллический

фиолетовый, бриллиантовый зеленый, метиленовый голубой, родамин 6Ж, акридиновый желтый) и их ИА с МКК на ППУ показало, что только для трифенилметановых красителей наблюдается значительное различие в сорбции. Объяснением этому служит то обстоятельство, что только при использовании таких красителей удается простым подкислением раствора за счет протонизации обесцветить не связанные в ИА интенсивно окрашенные однозарядные катионы.

Ионные ассоциаты кристаллического фиолетового по сравнению с бриллиантовым зеленым более устойчивы в кислой среде, а образцы ППУ после сорбции ИА имеют большее цветовое отличие. При использовании тест-шкалы с БЗ необходим больший концентрационный шаг, приводящий к более высокой погрешности определения кремния.

Были оптимизированы условия сорбции ИА краситель-МКК, такие как кислотность раствора, концентрация реагирующих компонентов, масса ППУ, время контакта сорбента с раствором аналита.

В отличие от сорбции исходных ГПА для ИА влияние состояния равновесия изомеризации β-α в незначительной степени влияет на аналитические характеристики как полученных в растворе, так и сорбированных на ППУ аналитических форм ввиду близости их спектров поглощения. Тем не менее, найдено, что лучше получать молибдокремниевый ГПА при pH 1,8–2,0. При этой кислотности преимущественно образуется β-изомер МКК. Скорость его образования существенно выше, чем у α-изомера.

Исследование сорбции ИА КФ-МКК в зависимости от кислотности показало, что избирательное извлечение наблюдается при pH 0,2–1,0. В этом интервале ИА устойчив, в то же время КФ сорбируется незначительно вследствие образования протонированного двухзарядного катиона. Учитывая протонирование КФ и высокую кислотность, для полного образования ИА необходим избыток красителя. Найдено, что он должен быть не менее чем 20-кратным по отношению к МКК. Оптимальная концентрация молибдата в основном определяется стадией образования желтого ГПА. Для сорбции ИА с БЗ необходим интервал pH 0,3–1, а полное образование ИА наблюдается при меньшем избытке красителя: $C_{БЗ} : C_{МКК} \geq 10 : 1$.

Для устранения влияния сорбции ИА КФ и БЗ с изополимолибдат-ионами (ИПМ) на ППУ предложено маскировать их путем перевода в комплексные соединения с оксикислотами. Из исследованных маскирующих агентов – щавелевой, лимонной и винной кислот -– наиболее стабильные результаты были получены для последней при ее концентрации 0,04 моль/л. Для лимонной и щавелевой кислот концентрация оксикислот, при которой становилась высокой сорбция ИА комплексов молибдена с красителем, была ниже, чем 0,04 М. В этих условиях не удается полностью замаскировать ИПМ и предотвратить сорбцию их ИА с красителями, что приводит к более высоким и менее стабильным значениям светопоглощения холостого опыта.

Кривые молярных отношений КФ : ГПА и БЗ : ГПА (рис. 1) свидетельствуют о ступенчатом присоединении красителя. Обработка данных кривых молярных соотношений методом сдвига равновесия формально говорит о соотношении КФ : ГПА = 4 : 1 и БЗ : ГПА = = 3 : 1 и позволяет записать формулы ассоциатов и рассчитать их константы устойчивости, соответственно $(КФ)_4SiMo_{12}O_{40}$, $lg\beta=11,7\pm0,2$ и $(БЗ)_3HSiMo_{12}O_{40}$, $lg\beta=16,5\pm0,1$.

Изотермы сорбции ИА КФ-МКК (рис. 2) и БЗ-МКК в оптимальных условиях аналитической методики имеют вид L-кривой и подчиняются уравнению Ленгмюра. Из линеаризованной формы уравнения Ленгмюра рассчитаны предельная емкость и константа равновесия сорбционного процесса (k), составившие 0,77 мкмоль/г и $1,3\cdot10^6$ л/моль для ИА КФ-МКК; 0,72 мкмоль/г и $1,4\cdot10^6$ л/моль для ИА БЗ-МКК.

$1/Г = 1/Г_\infty + 1/(Г_\infty \cdot k \cdot c)$

Коэффициент распределения составил lgD = 2,5, степень извлечения R для сорбции из 25 и 50 мл исходного раствора была выше 98% и уменьшалась до 90–95 % при сорбции из 100 или 200 мл. Для сорбции ИА ($C_{Si} = 10^{-8}$–10^{-7} моль/л) из 25 мл раствора достаточно 30 мг ППУ, а для сорбции из 100 или 200 мл массу ППУ следует увеличить до 50 мг. Время

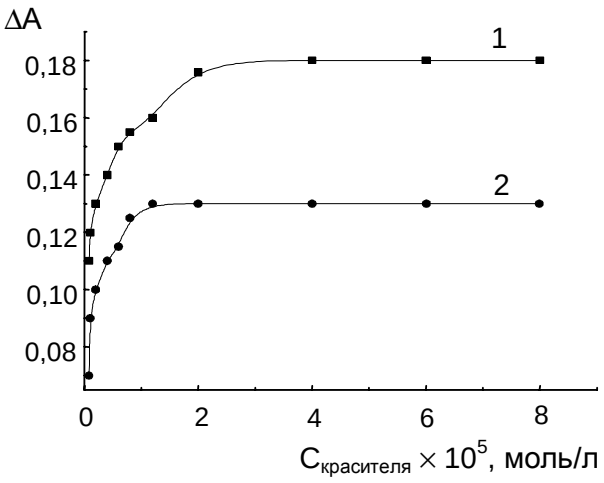

Рис. 1. Зависимость светопоглощения ионных ассоциатов КФ-$SiMo_{12}O_{40}$ (1) и БЗ-$SiMo_{12}O_{40}$ (2) от концентрации красителей. $C_{Si} = 2\cdot10^{-7}$ моль/л, l = 1см, λ_1=580 нм, λ_2 = 620 нм.

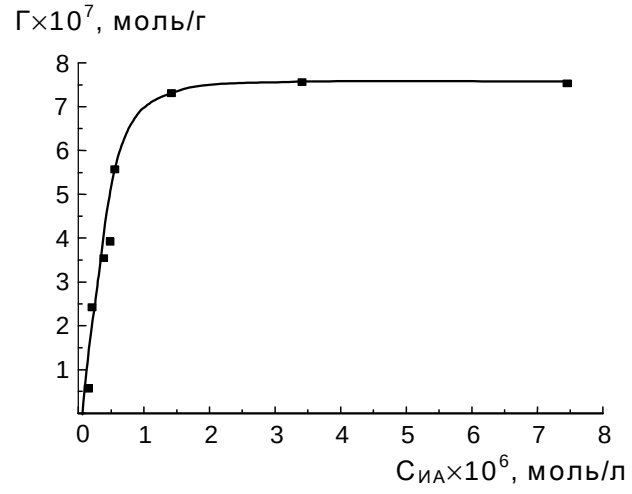

Рис. 2. Изотерма сорбции ИА КФ-МКК на ППУ. V = 25 мл, $m_{ППУ}$ = 20 мг.

сорбции увеличивается соответственно с 20 до 40 минут.

Сорбционная емкость ППУ по ИА почти на 2 порядка меньше, чем по окисленным или восстановленным ГПА (100–120 мкмоль/г) [5]. Это может быть связано с переходом от химической сорбции по катион-хелатному механизму к преимущественно физической сорбции ИА, а также большим размером ИА. Сорбции из более концентрированных чем 10^{-6} моль/л растворов препятствует также образование суспензии малорастворимых ИА.

Четкая и устойчивая во времени окраска кубиков ППУ с сорбированными ИА позволила разработать визуально-тестовые методики определения кремния для интервала концентраций $4 \cdot 10^{-8}$–$1{,}5 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Кроме высокой чувствительности следует отметить высокую избирательность по отношению к фосфат-ионам. Проведение реакции в сильнокислой среде, при которой ГПК фосфора уже значительно разрушен, а также использование высокой концентрации винной кислоты позволило значительно уменьшить влияние PO_4^{3-}, который начинает мешать определению при $C_P > 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

В условиях сорбции определению силикат-ионов могут мешать крупные анионы ввиду образования ИА с красителями. Cl^-, NO_3^- не оказывают влияния вплоть до 0,1 М. SCN^-, ClO_4^-, BO_3^{3-}, J^-, CO_3^{2-} ионы увеличивают поглощение холостого опыта, начиная с концентрации $2 \cdot 10^{-5}$ М (~100-кратный избыток).

Для повышения точности и надежности измерений можно использовать широкодоступный вариант цветометрического анализа, использующий обработку изображений с применением офисного сканера. Образцы ППУ с сорбатом ИА сканировали, окраску разлагали на основные цветовые координаты R, G, B по ранее разработанной и использованной программе. Зависимость R-координаты (красный цвет) от концентрации кремния имеет экспоненциальный характер (рис. 3а), а зависимость от lgC прямолинейна в интервале концентраций кремния $4 \cdot 10^{-8}$–$8 \cdot 10^{-7}$ моль/л с коэффициентом корреляции R=0,99 (рис. 3б).

Изменение цветовой координаты на 15–20 единиц соответствует достаточной высокой контрастности окраски образцов ППУ с сорбатом и позволяет обосновать шаг при создании шкалы для визуально-тестового определения искомого компонента. Линейная зависимость цветовой координаты от lgC может быть также использована для количественного определения кремния без применения сложной аппаратуры для регистрации диффузного отражения образцов ППУ и фотоколориметра.

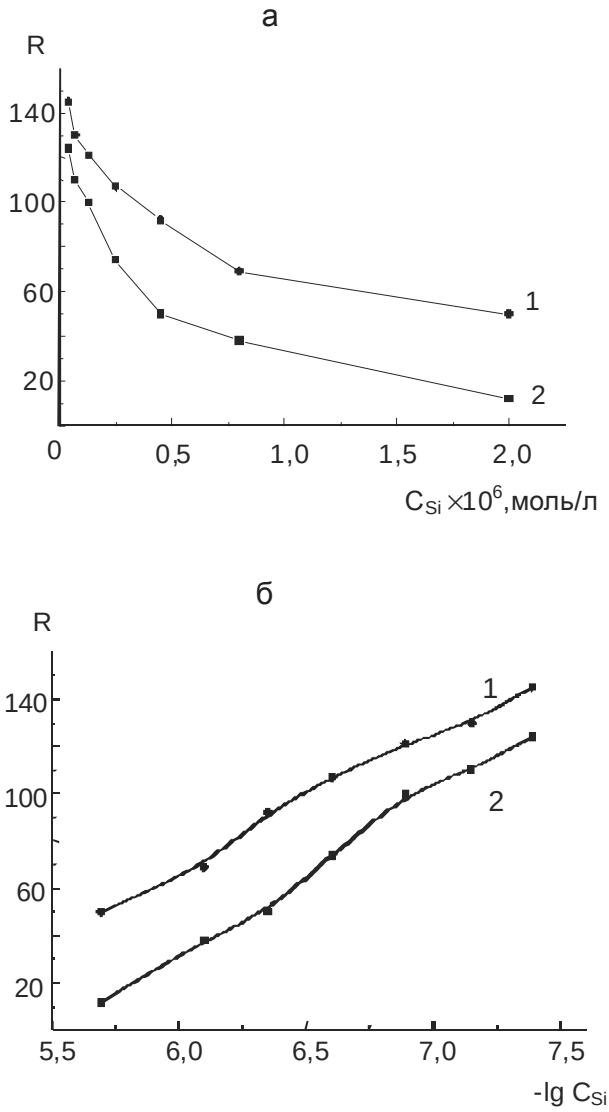

Рис. 3. Зависимость координаты цвета R функции ИА КФ-МКК (1) и ИА БЗ-МКК (2) от концентрации (а) и lg концентрации (б) кремния.

Соответствие результатов сорбционно-спектрофотометрической методики, основанной на десорбции ИА и измерении оптической плотности элюатов и цветометрических данных (рис. 4), полученных для сорбатов с КФ и БЗ, подтверждает правомерность использования зависимости R = f (lgC) для количественного определения кремния.

Цветовые характеристики образцов остаются неизменными в течении трех месяцев при условии их

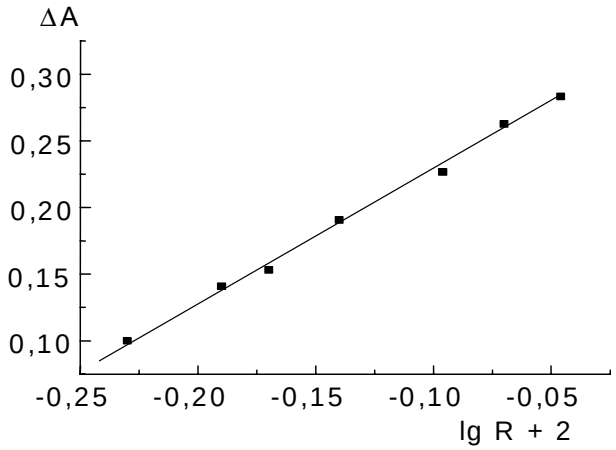

Рис. 4. Корреляция результатов цветометрического и сорбционно-спектрофотометрического определения кремния.

хранения в защищенном от света месте, что позволяет создать постоянную градуировочную цветовую шкалу.

Цветометрическая и визуально-тестовая методики были апробированы при анализе некоторых типов вод (таблица). Концентрация указанных выше анионов в анализируемых водах находилась существенно ниже найденного допустимого содержания.

Правильность полученных результатов проверена способом добавок. Результаты анализа ряда образцов природных вод предложенными и стандартными методиками находятся в удовлетворительном согласии друг с другом.

Литература

1. *Мышляева Л.В., Краснощеков В.В.* Аналитическая химия кремния. – М.: Наука, 1972. – 209 с.
2. *Halasz A., Pungor E.* Properties and analytical applications of the heteropolymolybdates of phosphorus, arsenic, silicon and germanium – II. Modifications of the heteropoly acids // Talanta. – 1971. –18, № 6. – P. 569–575.
3. *Тарасова Н.С., Дорохова Е.Н., Алимарин И.П.* Экстракционно-фотометрическое определение кремния и фосфора с использованием изомерии молибденовых гетерополикислот // Журн. аналит. химии. – 1981. – 36, № 3. – С. 459–464.
4. *Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г.* Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа // Успехи химии. – 2005. – 74, № 1. – С. 41–66.
5. *Дмитриенко С.Г, Золотов Ю.А.* Пенополиуретаны в химическом анализе: сорбция различных веществ и ее аналитическое применение // Успехи химии. – 2002. – 71, № 2. – С. 180–197.
6. *Трохименко О.М., Сухан В.В., Набиванец Б.И.* Сорбция желтых молибдофосфатных гетерополикислот на пенополиуретане // Журн. общей химии. – 1999. – 69, № 2. – С. 215–218.
7. *Дмитриенко С.Г., Гончарова Л.В., Рунов В.К. Захаров В.Н., Асланов Л.А.* Сорбция гетерополикомплексов пенополиуретанами // Журн. физ. химии. – 1997. – 71, № 12. – С. 2227–2231.
8. *Старова Т.В., Вишникин А.Б., Цыганок Л.П.* Сорбционно-спектрофотометрическое и визуально-тестовое определение фосфатов в виде ионного ассоциата 11-молибдовисмутофосфата с кристаллическим фиолетовым // Методы и объекты хим. анализа. – 2007. – 2, № 2. – С. 162–170.
9. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 398 с.
10. *Fogg A.G., Burgess C., Thorburn Burns D.* A critical study of Brilliant green as a spectrophotometric reagent: the determination of perrenate and gold // Analyst. – 1970. – 95. – P. 1012–1017.

Таблица. Результаты цветометрического и визуально-тестового определения силикат-ионов в водах (P =0,95, n = 6)

Объект анализа	Найдено Si, мкг/л					
	I		II		III	
	$x_{ср}$±Δ	Sr	$x_{ср}$± Δ	Sr	$x_{ср}$± Δ	Sr
Мин. вода “Царичанская”	–	–	54,3±2,8	0,05	58,1±1,8	0,03
Артезианская вода, г. Днепропетровск	172±11	0,06	174±22	0,12	175±7	0,04
Дистиллированная вода*	0,75±0,05	0,06	0,79±0,15	0,18	–	–

Примечания: I – цветометрическая методика, II – визуально-тестовая методика, III – методика, основанная на образовании восстановленной формы МКК.
* Использовано упаривание в 10 раз.